Postverlagsort Berlin

FRESENIUS' ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

155. BAND, 2. HEFT

MIT 21 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 12. FEBRUAR 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28–30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Band 155 **Inhaltsverzeichnis** Heft 2

Originalabhandlungen Seite

Majumdar, A. K., and **B. R. Singh,** Bismuthiol II as an Analytical Reagent. Part V. Estimation of Silver. With 1 Figure in the text 81

Majumdar, A. K., and **B. R. Singh,** Bismuthiol II as an Analytical Reagent. Part VI. Estimation of Thallium(I). With 1 Figure in the text 86

Erdey, L., und **F. Szabadváry,** Variaminblau als colorimetrisches Reagens. Mit 3 Textabbildungen 90

Bode, H., und **H.-D. Stemmer,** Zur Fällung des vier- und sechswertigen Selens mit SO_2 96

Ettre, K., und **J. Ádám,** Flammenphotometrische Bestimmung der Erdalkalimetalle bei Anwesenheit von Fremdmetallen. Mit 6 Textabbildungen . . 105

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Jadavpur University, Calcutta-32, India

Bismuthiol II as an Analytical Reagent

Part V*

Estimation of Silver

By

ANIL KUMAR MAJUMDAR and BHU RATNA SINGH

With 1 Figure in the text

(Eingegangen am 3. Oktober 1956)

Bismuthiol II reagent has been used by MAJUMDAR[2] for the colorimetric and gravimetric determination of bismuth. PANCHOUT[5] et al. in their thermogravimetric studies on the complexes of bismuth observe a high degree of stability of bismuth-Bismuthiol II complex and confirm that bismuth estimation by the reagent is highly satisfactory. MAJUMDAR and CHAKRABARTTY[3] have shown how the reagent has helped in the estimation of bismuth, palladium and platinum and their separations from each other as well from almost all other ions. Recently it has been found to be very effective for the estimation and separation of lead from a majority of the ions though Ag, Au^{3+}, Hg, Tl, Cd and platinum metals, except palladium, interfere[4].

The object of the present investigation is to study the composition and thermal stability of the silver-Bismuthiol II complex and the use of the reagent for the estimation of silver and its separation from diverse ions. It may be mentioned that WATT and BOYD[6] in thier studies on the preparation of metal salts with 2-mercapto-4-phenyl-Δ^2-1,3,4-thiodiazoline-5-thione, Bismuthiol(II), observed that the reagent formed two salts with mercury (II) and one each with Cu^{2+}, Ni^{2+} and Ag^{+}. They found the silver complex to be yellow, having the composition $C_8H_5N_2S_3Ag$, which they reported to be decomposed by light, air and on heating to 150° C.

We find, on the other hand, that the silver complex formed by the reagent from a neutral or ammoniacal solution is yellow and though stable both in light and air, changes on heating to a black compound. But when the complex is formed from a neutral solution in presence of ammonium nitrate, it is stable in light, heat and air. The reagent prepared by us after three crystallisations from alcohol in presence of active charcoal has been found to melt at 248° C (WATT and BOYD, 245° C; BUSCH[1], 240° C).

* Part IV see Z. analyt. Chem. **155**, 7 (1957).

The potassium salt of the reagent precipitates silver completely in solutions of nitric acid up to a maximum acidity of about 0.2 N, sulphuric acid, acetic acid or ammonia up to about 1 N and in presence of citrate, tartrate, complexone III (di-sodium salt of ethylenediamine tetra acetic acid) and cyanide. The method for the precipitation of silver is found to be very simple, accurate and well applicable for its separation from almost all ions. For most of the separations, either complexone III or tartrate is used to mask the effect of the interfering ions. Tartrate however reduces silver at a high p_H and so, whenever for the separation, p_H adjustment over 7 is necessary, citrate is used to replace tartrate and the precipitation is done at a temperature of about 50—60° C.

As the reagent does not precipitate elements other than those of the sulphide group in 0.1 N nitric acid solution, silver is separated from alkalis, alkaline earths, rare earths (R_2O_3), Be, Mg, Zn, Mn, Co, Ni, Cr, Al, Ce^{3+}, Ti, Zr, Th, UO_2^{2+}, PO_4^{3-} and AsO_4^{3-}.

At a p_H between 5 and 9 besides the above ions the following ions in presence of a tartrate or a citrate are found not to interfere. The ions are Fe^{3+}, Ce^{4+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{4+}, Bi^{3+}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, VO_3^- and $C_2O_4^{2-}$.

Similarly complexone III at the same p_H (5—9) helps in the separation of silver from all the mentioned ions except Sn^{4+} and including Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd, Tl^+ and CrO_4^{2-}. Mercury (I and II), Pt^{4+}, Pd^{2+}, Au^{3+} and iodide interfere. Interfering effect of Sn^{4+} can be avoided if tartrate is used along with complexone III as complexing agent. Separation from Pd^{2+} can be done in presence of cyanide and from Au^{3+} with thiosulphate. Estimation and separation of silver from precious metals will be the subject matter of a subsequent paper.

Undoubtedly the variety of conditions of precipitation of silver from high acidity to high p_H in presence of various buffers and sequestering agents, combined with their simplicity without affecting the accuracy of the results, leave no doubt to rank this method as one of the best methods for the estimation of silver.

Experimental

Reagents and apparatus. The potassium salt of the reagent Bismuthiol II was prepared according to the method of Busch[1] and was recrystallised from alcohol. In this work a 0.5% aqueous solution of potassium salt of the reagent of m.p. 248° C was used.

Chemicals used were of highest purity available. A standard solution of silver was prepared from A. R. B. D. H. sample of silver nitrate and its strength was determined gravimetrically as chloride. Solutions of other cations were prepared from their nitrates or sulphates and those of anions from their sodium or potassium salts, and the strength of the solutions was determined by standard procedures. Rare earth solution free from thorium was prepared from monazite sand.

p_H determinations were carried out by a Bench model p_H-meter.

Composition and thermal Stability of Silver-Bismuthiol II Complex

A solution of silver nitrate containing 1—2 g of ammonium nitrate and a few drops of dilute nitric acid was warmed to 60—70° C and precipitated with the reagent solution. The precipitate was filtered, washed and dried in air.

From the air-dried sample of silver complex, the components, silver and sulphur were determined as silver chloride and barium sulphate respectively after the decomposition of the complex according to the procedure referred to in a previous communication[4].

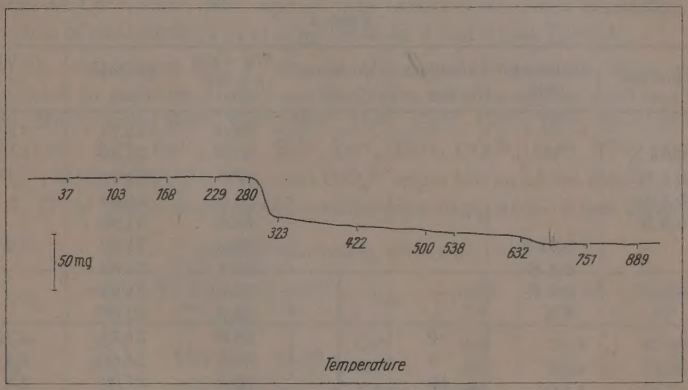


Fig. 1. Thermolysis curve of silver complex

The silver-Bismuthiol II complex was found to have the composition $C_8H_5N_2S_3Ag$ (% Ag calc. 32.38; found 32.47; % S calc. 28.87; found 28.45) and from the thermolysis curve the complex was observed to maintain its composition up to a temperature of about 280° C (see thermolysis curve; Fig. 1).

Procedure

Estimation of silver. A silver nitrate solution (31.75 mg Ag) was acidified with dilute nitric, sulphuric or glacial acetic acid or made ammoniacal with ammonia (sp. gr. 0.888) and added to it 1—2 g of ammonium nitrate, diluted to a volume of 125 ml, warmed to 60—70° C and treated with the reagent solution dropwise with stirring till the precipitation was complete. A slight excess (3—4 ml) of the reagent solution was required. At higher acidity, than p_H 2, addition of ammonium nitrate was not necessary and there the temperature of the solution was maintained below 50° C, while the presence of much excess of the reagent was avoided to prevent unnecessary decomposition of the reagent by the free acid. The precipitate was filtered through a weighed Gooch crucible, washed with hot water, and weighed after drying in an air oven at 110—120° C.

The weight of the silver complex when multiplied by the factor 0.3238 gave the silver content (see Table 1, p. 84).

During the separation of silver from interfering ions usually citrate, tartrate or complexone III was used as the masking agent and the p_H of the solution was adjusted anywhere between 2 and 9 according to

the requirements and the procedure followed was exactly the same as stated above. The p_H above 5 was usually adjusted by dilute ammonia.

When cyanide was used as the masking agent the p_H of the solution was maintained at 5—6, the reagent added was 6—7 ml in excess and the mixture required boiling for about 8—10 minutes to decompose the silver cyanide complex that might form and prevent the complete precipitation of silver.

Table 1

Nitric acid	Sulphuric acid	Acetic acid ml	Ammonia ml	Wt. of Ag complex mg	Ag found mg	p_H
—	—	—	—	98.0	31.74	5.8
0.01 N	—	—	—	98.2	31.80	1.9
0.1 N	—	—	—	98.0	31.74	—
0.2 N	—	—	—	97.6	31.60	—
0.3 N	—	—	—	95.8	31.02	—
—	0.01 N	—	—	98.2	31.80	1.9
—	0.1 N	—	—	98.4	31.86	—
—	0.5 N	—	—	98.6	31.93	—
—	1 N	—	—	98.8	32.00	—
—	—	1	—	98.0	31.74	2.7
—	—	5	—	97.6	31.60	2.4
—	—	10	—	96.0	31.09	2.3
—	—	—	2.5	97.8	31.66	9.4
—	—	—	5.0	97.2	31.48	9.7

Estimation and separation of silver in 0.1 N acid or by control of p_H

Silver was estimated in presence of the ions Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Ce^{3+}, rare earths, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}, AsO_4^{3-} and PO_4^{3-} from a solution whose acidity was maintained at 0.1 N in nitric acid (see Table 2).

Table 2. *Silver taken, 31.75 mg and each interfering ion, 250 mg*

Ions added		Wt. of ppt. mg	Ag found mg	Ions added	Wt. of ppt. mg	Ag found mg
Mg^{2+}	Sr^{2+}	98.4	31.86	Cr^{3+}	98.2	31.80
Ca^{2+}	Ba^{2+}			Al^{3+}		
				Ce^{3+}	98.4	31.86
				R_2O_3	98.6	31.93
Be^{2+}		98.4	31.86	Ti^{4+}	98.6	31.93
Zn^{2+}		98.6	31.93	Zr^{4+}	98.4	31.86
Mn^{2+}	Ni^{2+}	98.0	31.74	Th^{4+}	98.4	31.86
Co^{2+}				UO_2^{2+}		
				PO_4^{3-}	98.4	31.86
				AsO_4^{3-}		

Separation of silver from alkaline earths, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-} and $C_2O_4^{2-}$ was done also at a p_H adjusted between 6 and 8 in presence of an excess of ammonium nitrate (5 g).

In presence of tartaric acid (5 g) separation from Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Be^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} and VO_3^- was achieved at a p_H between 5 and 7 (see Table 3).

Ions of Ce^{3+}, Ce^{4+}, Bi^{3+} and of rare earths were easily separated in presence of citric acid (4 g) at a p_H between 6 and 9 (see Table 3).

With complexone III, 3—5 g, as the complexing agent, silver was estimated in presence of the ions of alkalis, alkaline earths, rare earths, Be^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Ce^{3+}, Ce^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}, Sn^{4+}, Tl^+; PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, VO_3^- and CrO_4^{2-} when the p_H of the solution was 5—7. Tl^+ of course required the maintenance of p_H at 8—9 (see Table 3).

Table 3. *Silver taken, 31.75 mg*

Ions	added mg	Wt. of ppt. mg	Ag found mg	Ions	added mg	Wt. of ppt. mg	Ag found mg
Be^{2+}	200	98.2	31.80	Ce^{3+}	200	98.2	31.80
Mg^{2+}	200			Ce^{4+}	200	98.4	31.86
				R_2O_3	200	98.4	31.86
Zn^{2+}	100			Ti^{4+}	200	98.4	31.86
Mn^{2+}	100						
Co^{2+}	100	98.4	31.86	Zr^{4+}	200	98.4	31.86
Ni^{2+}	100			Th^{4+}	200	98.6	31.93
				UO_2^{2+}	200		
Pb^{2+}	250	98.6	31.93				
Cu^{2+}	250	98.4	31.86	PO_4^{3-}	250	98.0	31.74
Cd^{2+}	250	98.6	31.93	AsO_4^{3-}	250	98.0	31.74
Bi^{3+}	250	98.4	31.86	MoO_4^{2-}	250	98.0	31.74
				WO_4^{2-}	250	98.2	31.80
As^{3+}	250	98.6	31.93	VO_3^-	250	98.2	31.80
Sb^{3+}	250			CrO_4^{2-}	250	98.2	31.80
				Tl^+	200	98.8	32.00
Fe^{3+}	200						
Cr^{3+}	200	98.4	31.86	Tl^+	250	99.4	32.19
Al^{3+}	200			Sn^{4+}	250	98.6	31.93

Summary

Silver was estimated from a solution of high acidity to high p_H as its Bismuthiol II complex having the composition $C_8H_5N_2S_3Ag$. The precipitate was found to be quite stable towards heat and light; the thermolysis curve showed the silver complex to be stable up to about 280° C. With the reagent silver could be estimated in presence of nitric acid up to a maximum acidity of about 0.2 N, sulphuric acid, acetic acid and ammonia up to about 1 N and also in presence of complexone III, citrate, tartrate and cyanide. With Complexone III, silver could be separated

at a p_H between 5 and 9 from almost all ions except Hg^+, Hg^{2+}, Pt^{4+}, Pd^{2+} and Au^{3+}; the latter two could however be separated with cyanide and thiosulphate respectively as the complexing agents.

References

[1] Busch, M.: Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2510 (1894). — [2] Majumdar, A. K.: J. Indian chem. Soc. **19**, 396 (1942); **21**, 347 (1944). — [3] Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty: Z. analyt. Chem. **154**, 262 (1957); **155**, 1, 7 (1957). — [4] Majumdar, A. K., and B. R. Singh: Z. analyt. Chem. **154**, 413 (1957). — [5] Panchout, S., and Cl. Duval: Anal. chim. Acta **5**, 170 (1951). — [6] Watt, G. W., and M. E. Boyd: J. Amer. chem. Soc. **69**, 185 (1947).

A. K. Majumdar, Professor of Inorganic Chemistry, Jadavpur University, Jadavpur, Calcutta-32 (India)

Jadavpur University, Calcutta-32, India

Bismuthiol II as an Analytical Reagent

Part VI*

Estimation of Thallium (I)

By

A. K. Majumdar and B. R. Singh

With 1 Figure in the text

(Eingegangen am 3. Oktober 1956)

Majumdar and Coworkers[1, 2, 3] in their systematic quantitative studies on the behaviour of ions towards Bismuthiol II observed the reagent to give a bright yellow precipitate with thallous ion while thallic oxidized the reagent. Unlike other Bismuthiol II complexes thallous-complex showed increased solubility in hot solution, specially in presence of complexone III (disodium salt of ethylene diamine tetra acetic acid) at higher p_H regions and an extraordinary stability towards cyanide in the alkaline range. It was felt of great interest if thallous estimation with this reagent could be made by suppressing the solubility of the thallous complex with the use of an excess of the reagent combined with the cooling of the precipitate before filtration.

The object of this paper is to present the composition, stability, quantitative nature of precipitation of thallous with Bismuthiol II reagent and the method of its separation from almost all ions.

Thallous precipitation is found to be quantitative if 8—10 ml excess of the reagent than the required amount are added to the warm solution (50—60° C) and the precipitate suddenly cooled to about 10° C before filtration. The results obtained thereby agree well with those due to

* Part V see Z. analyt. Chem. **155**, 81 (1957).

chromate and iodide methods. The thallous complex is stable in presence of sulphuric acid, nitric acid and caustic alkali up to a maximum of about 0.1 N, in presence of hydrochloric acid, acetic acid and ammonia up to about 1.0 N and in presence of complexone III (p_H 4—6), cyanide, citrate and tartrate. Though thallium can be precipitated completely from a solution of high acidity, to avoid unnecessary decomposition of the reagent, it is recommended to work at a p_H anywhere between 1 and 13.

In presence of ammonium nitrate and ammonia, thallium is separated from Mn, Ni, Co, alkalis and alkaline earths including Mg. At a p_H between 5 and 8, tartrate keeps Be, Mg, Ca, Sr, Ba, alkalis, Fe^{3+}, Cr, Al, Ce^{3+}, Ce^{4+}, As, Sb, Sn^{2+}, Bi^{3+}, Ti, Zr, Th, UO_2^{2+}, rare earths (R_2O_3), PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} and VO_3^- in solution while cyanide at a p_H 7 to 9 keeps Zn, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd, Ag, Au^{3+} and the platinum metals in solution.

Complexone III at a p_H 4—6 helps the precipitation of thallium in presence of all the ions referred to above including lead and excepting Sn^{2+}, Hg^+, Hg^{2+}, Ag, Au^{3+}, Pt^{4+} and Pd^{2+}.

Thallic resists the influence of complexing agents and hence if present should be reduced to thallous state before estimation.

Experimental

Reagents and apparatus. A 0.5% aqueous solution of the reagent, potassium salt of Bismuthiol II of m. p. 248° C, was used as a precipitating agent.

A standard solution of thallium (I) was prepared from E. Merck's (pro analysi) sample of thallous nitrate and its strength was determined by the chromate and iodide methods. Solutions of other cations and anions were the same used previously[2, 3].

p_H determinations were performed with a bench model p_H meter.

Composition and thermal Stability of the Thallous Complex

To a cold solution of thallium, containing a few drops of dilute nitric acid and 1—2 g of ammonium nitrate, was added the reagent solution with stirring. The precipitate was cooled in ice to about 10° C, washed with ice-cold water and dried in air.

The complex was decomposed for the estimation of thallium and sulphur according to the method given in previous papers[2, 3].

The complex showed the composition $C_8H_5N_2S_3Tl$ (percent Tl calc. 47.55; found 47.0; percent S calc., 22.39; found 22.2).

The thermolysis curve showed the complex to be stable up to a temperature of about 250° C (see thermolysis curve; Fig. 1, p. 88).

Procedure

Estimation of thallium (I). 2—3 g of ammonium nitrate were added to the thallous solution which after adjustment of p_H or acidity was diluted to a volume of 125 ml and warmed to about 60° C. The reagent, 8—10 ml in excess of the theoretical amount, was added with constant stirring and the mixture cooled to a temperature of about 10° C. The precipitate was filtered through a weighed Gooch

crucible, washed with ice cold water, dried in an air-oven at 110—120° C and weighed. Weight of the complex multiplied by the factor 0.4755 gave the amount of thallium present (see Table 1).

At high acidity, the presence of much excess of the reagent should be avoided as otherwise the decomposition product of the reagent would

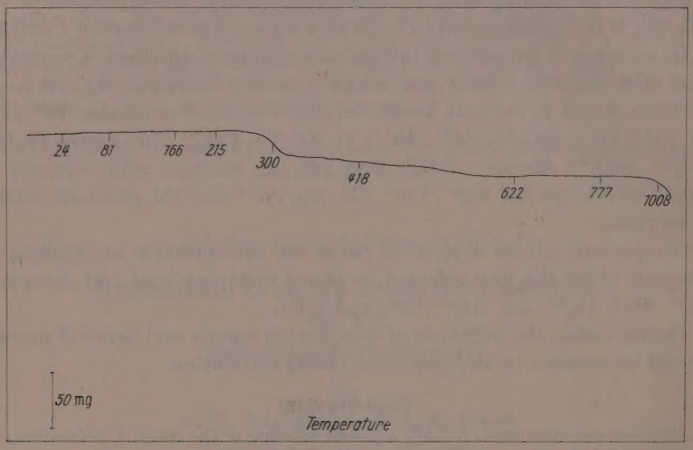


Fig. 1. Thermolysis curve of thallium complex

affect the results. When cyanide at a p_H 5—8, was used as a complexing agent, an excess of the reagent, 12—15 ml more than the theoretical amount, was found to be of absolute necessity for the complete precipitation of thallium, while complexone III above p_H 6 increased the solubility of the Tl^I complex to a marked extent.

Table 1

Tl taken mg	Wt. of ppt. mg	Tl found mg	p_H	Tl taken mg	Wt. of ppt. mg	Tl found mg	p_H
23.5	49.4	23.49	5.7	47.0[c]	99.2	47.18	
117.5	248.6	118.20	5.7	47.0[d]	98.4	46.79	2.4
47.0[a]	100.2	47.55		47.0[e]	98.6	46.89	9.7
47.0[b]	99.2	47.18		47.0[f]	98.4	46.79	

[a] 0.1 N in HNO_3; [b] 0.1 N in H_2SO_4; [c] 1.0 N in HCl;
[d] 5 ml acetic acid; [e] 5 ml ammonia, sp. gr. 0.888; [f] 0.1 N in KHO.

Estimation of Thallium(I) and its Separation from other Ions

Thallium (47.0 mg) was separated from solutions, containing Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co or Ni ions and 2—5 g of ammonium nitrate, when the p_H of the solution was adjusted at 7 to 9 by ammonia. The procedure followed was the same as stated above.

Similarly with complexone III as a masking agent thallium (47.0 mg) was estimated in presence of ions of alkaline earths, rare earths, Be, Mg, Zn, Cd, Cu, Pb, Bi, As^{3+}, Sb^{3+}, Fe^{3+}, Cr, Al, Ce^{3+}, Ce^{4+}, Ti, Zr, Th, UO_2^{2+}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3} , MoO_4^{2} , WO_4^{2-} and VO_3^{-} at a p_H 4 to 6 (see Table 2).

Tartrate at a p_H between 5 and 8 helped in the separation of thallium from the above mentioned ions excluding Cu, Cd, Pb and Zn and including Sn^{2+} by the above procedure. In presence of vanadate, p_H was adjusted to about 5 as otherwise at a higher p_H insoluble thallous vanadate was formed (see Table 2).

Table 2. *Thallium taken*, 47.0 mg

Ions added mg		Wt. of ppt. mg	Tl found mg	Ions added mg		Wt. of ppt. mg	Tl found mg
Be^{2+}	300	98.6	46.89	Fe^{3+}	300	98.6	46.89
Mg^{2+}	200	98.6	46.89	Cr^{3+}	300	98.8	46.99
Ca^{2+}	200			Al^{3+}	300	98.8	46.99
Sr^{2+}	200	98.8	46.99	Ce^{3+}	300	98.8	46.99
Ba^{2+}	200			Ce^{4+}	300	98.6	46.89
R_2O_3	200	99.4	47.29	Ti^{4+}	200	98.6	46.89
Zn^{2+}	300	99.0	47.08	Zr^{4+}	200	98.8	46.99
Cu^{2+}	200	98.8	46.99	Th^{4+}	200	98.8	46.99
Cd^{2+}	200			UO_2^{2+}	200		
Pb^{2+}	300	98.8	46.99	PO_4^{3-}	200	98.8	46.99
Bi^{3+}	300	99.0	47.08	AsO_4^{3-}	200	99.0	47.08
As^{3+}	200	99.0	47.08	MoO_4^{2-}	200	99.0	47.08
Sb^{3+}	200			WO_4^{2-}	200		
Sn^{2+}	300	98.8	46.99	VO_3^{-}	200	98.8	46.99

Separation of thallium from Hg^{2+}, Ag^{+}, Au^{3+}, Pt^{4+}, Pd^{2+}, Cu^{2+} and Cd^{2+} was done in presence of a cyanide at a p_H between 7—9 adjusted with ammonia (see Table 3).

Table 3. *Thallium taken*, 47.0 mg

Ions added mg		Wt. of ppt. mg	Tl found mg	Ions added mg		Wt. of ppt. mg	Tl found mg
Hg^{2+}	250	99.0	47.08	Cd^{2+}	250	98.8	46.99
Ag^{+}	250	98.8	46.99	Pt^{4+}	20	98.6	46.89
Au^{3+}	20	98.8	46.99	Pd^{2+}	20		
Cu^{2+}	250	99.0	47.08				

Summary

Thallium (I) forms the Bismuthiol II complex of composition $C_3H_5N_2S_3Tl$. At about 10° C, it is completely precipitated at high acidity as well as at high alkalinity and the precipitate can be dried at any temperature up to 250° C. The complex is highly stable in presence of a tartrate or citrate, cyanide and complexone III and because of the unusual stability it can be estimated and separated from practically all

ions. Bismuthiol II thus can be considered as a highly selective reagent for thallium (I) in presence of a mixture of cyanide and tartrate maintained at a p_H between 7 and 9.

References

[1] Majumdar, A. K.: J. Indian chem. Soc. **19**, 396 (1942); **21**, 347 (1944). — [2] Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty: Z. analyt. Chem. **154**, 262 (1957); **155**, 1, 7 (1957). — [3] Majumdar, A. K., and B. R. Singh: Z. analyt. Chem. **154**, 413 (1957).

A. K. Majumdar, Professor of Inorganic Chemistry, Jadavpur University, Jadavpur, Calcutta-32 (India)

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Variaminblau als colorimetrisches Reagens

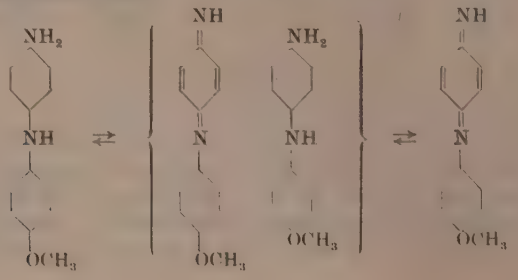
Von

Ladislaus Erdey und Franz Szabadváry

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 18. Oktober 1956)

Das Variaminblau (4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin-HCl) findet seit langer Zeit in der Textilfärberei Anwendung. L. Erdey und A. Bodor[2] führten es mit gutem Erfolg als Redoxindicator in die Maßanalyse ein. In oxydierenden Lösungen nimmt der Indicator eine blaue Farbe an, in reduzierenden ist er farblos. Das Umschlagspotential des Indicators ist p_H-abhängig, es beträgt bei p_H 1 : 0,652 V und sinkt mit wachsendem p_H-Wert je p_H-Einheit um 0,06 V. In alkalischem Medium kann Variaminblau nicht angewandt werden[2]. Über den Reaktionsmechanismus des Variaminblaus wurde ebenfalls in vorangehenden Mitteilungen berichtet[1, 5]. Danach ist das bei Einwirkung von Oxydationsmitteln entstehende blaue Produkt eine merichinoide Molekülverbindung, die durch Zusammenlagerung eines Moleküls der oxydierten mit einem Molekül der reduzierten Form zustande kommt. Wenn das Oxydationsmittel in Überschuß anwesend ist, geht die Oxydation bis zu einem roten Chinondiimid:



Die blaue Färbung ist zur colorimetrischen Bestimmung vieler solcher Ionen, deren Standardpotential über jenem des Variaminblaus liegt, geeignet. Diesbezüglich veröffentlichten wir bereits Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung von Eisen[3] und Jod[4]. Im folgenden werden allgemeine Vorschriften und Betrachtungen zur colorimetrischen Bestimmung beliebiger Ionen gegeben, die das Variaminblau oxydieren und damit eine blaue Farbe liefern. Mit Hilfe dieser Richtlinien wurde die Bestimmung von Eisen(III), Chrom(VI), Mangan(VII), Vanadin(V), Silber, Cer(IV), Jod und Jodat bereits erfolgreich durchgeführt. Diese Richtlinien behalten ihre Gültigkeit aller Wahrscheinlichkeit nach auch in anderen Fällen, z. B. auch bei der Bestimmung gewisser organischer Verbindungen.

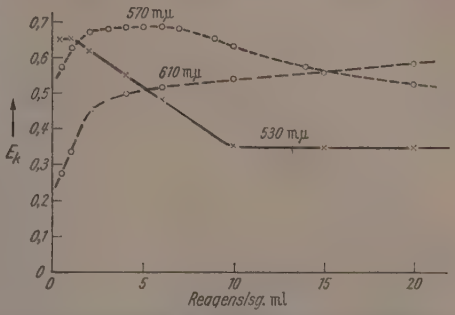


Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktion von der Menge verwendeter 0,5%iger Variaminblaulösung (bei stets gleicher Chromatmenge als Oxydationsmittel)

Ginge die Merichinoidbildung 100%ig vor sich, so müßte bis zur 50%igen Oxydation der anwesenden Variaminblaumenge eine Proportionalität zwischen dem blauen Merichinoid und der Menge des Oxydationsmittels erreicht werden. Erst nach vollständiger Umsetzung zum Merichinoid würde die Bildung des Chinondiimids beginnen, was den Zerfall des Merichinoids mit sich bringen würde. Das Merichinoid unterliegt jedoch nach der folgenden Gleichung auch einer Dissoziation:

$$\text{Ox} + \text{Red} \rightleftharpoons \text{Merichinon}.$$

Demnach ist immer auch eine gewisse Menge des Chinondiimids anwesend. Das Absorptionsmaximum des Merichinons liegt zwischen 570—610 mμ, das des Chinondiimids zwischen 500—530 mμ. Das relative Mengenverhältnis des Oxydationsmittels und des Reagenten bestimmt den Farbton der Lösung. Durch wachsende Mengen der reduzierten Form des Variaminblaus kann die Dissoziation in Richtung des Merichinoids verschoben werden. Umgekehrt erhält man um so stärker violette Lösungen je weniger Reagens angewandt wird. Abb. 1 zeigt die Extinktionswerte, die mit derselben Chromatmenge in Gegenwart verschiedener Mengen 0,5%iger Variaminblaulösungen erhalten werden. Gemessen wurde bei 530, 570 und 610 mμ. Wie ersichtlich, wandert das Absorptionsmaximum mit wachsenden Variaminblaumengen langsam in Richtung der längeren Wellenlängen. Zwischen 2 und 6 ml Reagenslösung erscheint das Maximum beständig im Gebiet des Filters 570 mμ, deshalb

wurden die Bestimmungen weiterhin mit diesem Filter durchgeführt. Zu den Versuchen wurden im allgemeinen 2 ml Reagenslösung angewandt, da diese Menge schon die maximalen Extinktionswerte lieferte.

Ein anderer Grund spricht auch für die Anwendung der möglichst geringen Reagensmenge. Die Reagenslösung wird nämlich langsam auch durch die Luft oxydiert, selbst das feste Präparat wird mit der Zeit etwas blau, weshalb auch die frisch bereitete Lösung meistens einen blauen Stich hat. Bei der Anwendung von 2 ml Reagenslösung ist dieser Blindwert praktisch noch zu vernachlässigen.

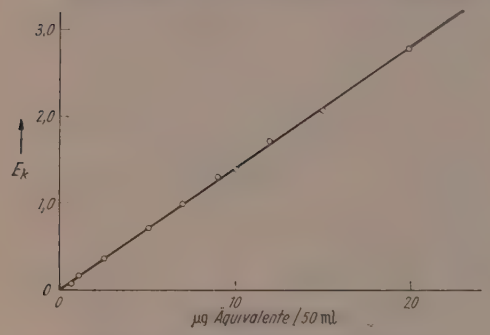


Abb. 2
Eichkurve für äquivalente Mengen verschiedener Ionen

Da den colorimetrischen Bestimmungen eine Oxydationsreaktion zugrunde liegt, weiterhin da die Oxydation des Variaminblaus bis zum Merichinoid ein Vorgang mit einem Elektron ist, gibt ein Oxydationsäquivalent der verschiedenen Elemente dieselbe Extinktion. Abb. 2 stellt die Eichkurve von Fe^{3+}, V^{5+}, Ag^{+}, Ce^{4+}, $Mn^{7+}/3$, $Cr^{6+}/6$, $JO_3^{-}/6$ und J dar, wobei die Konzentration der zu bestimmenden Elemente in μg-Äquivalenten angegeben ist. Je kleiner also das Äquivalentgewicht eines Elementes ist, desto empfindlicher ist die Bestimmung mit Variaminblau.

Die untere Grenze der Bestimmungsmöglichkeit liegt bei $^1/_4$—$^1/_2$ μg-Äquivalent/50 ml. Die obere Grenze ist von der Menge der Variaminblaulösung abhängig. 2 ml einer 0,5%igen Lösung enthalten ungefähr 45 μg-Mol Variaminblau. Wäre die Merichinoidbildung 100%ig, so müßte laut Reaktionsgleichung bis zu einer Menge von 45 μg-Äquivalenten der oxydierenden Ionen das Lambert-Beersche Gesetz befolgt werden. Es wurde jedoch gefunden, daß schon bei mehr als 30 μg-Äquivalenten des zu bestimmenden Ions die Extinktionswerte niedriger werden als der Theorie entspricht. Daher kann angenommen werden, daß die Merichinoidbildung bei Variaminblau bei weitem nicht 100%ig stattfindet. (Spektralanalytische und potentiometrische Versuche zur Bestimmung des Umsatzes sind in unserem Institut im Gange.) Natürlich kann die obere Grenze der bestimmbaren Menge Oxydationsmittel durch Anwendung von mehr Variaminblaulösung (und entsprechender Verdünnung) in beliebigem Maße erweitert werden. In 50 ml-Meßkolben können unter Anwendung der üblichen Küvettenserie Bestimmungen bis zu

20 μ g-Äquivalenten bequem durchgeführt werden, über dieser Grenze kommt eine colorimetrische Bestimmung praktisch sowieso kaum mehr in Betracht.

Das Chinondiimid ist wegen Hydrolyse unbeständig. Bei höheren Extinktionen, d. h. bei größeren Mengen des zu bestimmenden Ions enthält die Lösung gemäß der Dissoziationsgleichung mehr an Chinondiimid, dessen Hydrolyse dann die weitere Dissoziation des Merichinoids begünstigt. Daraus folgt, daß bei höheren Ionenmengen die Färbung unbeständiger ist.

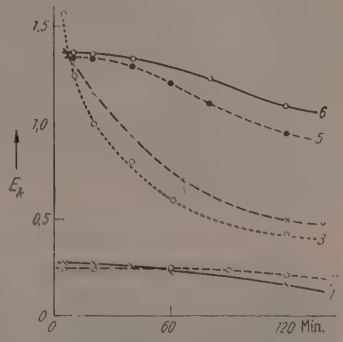


Abb. 3. Beständigkeit der Blaufärbung bei verschiedenen p_H-Werten und in alkoholischer Lösung. *1.* 2 μg Äquiv. p_H 1; *2.* 2 μg Äquiv. p_H 3; *3.* 10 μg Äquiv. p_H 0; *4.* 10 μg Äquiv. p_H 1; *5.* 10 μg Äquiv. p_H 3; *6.* 10 μg Äquiv. Alkohol

Die Hydrolyse des Chinondiimids geht in saurer Lösung besonders rasch vor sich. Folglich ist die Farbe um so unbeständiger, je saurer die Lösung ist. In 1 n saurer Lösung ist die Extinktionsabnahme schon so rasch, daß die Bestimmung nicht durchgeführt werden kann. In 0,1 n saurer Lösung kann die Extinktion gemessen werden, doch muß man vom Zeitpunkt des Reagenszusatzes an gerechnet innerhalb 5 min colorimetrieren. Bei höheren p_H-Werten wird die Färbung immer beständiger. Die blaue Farbe erhält man auch in alkoholischer Lösung. Hier ist sie am beständigsten (Abb. 3). Wir arbeiteten, wenn es möglich war, meistens in einer Essigsäure-Acetat-Pufferlösung vom p_H-Wert 3. Die volle Farbentwicklung benötigt je nach den zu bestimmenden Ionen mehr oder weniger Zeit. 5 min sind jedoch dazu in allen Fällen ausreichend.

Die Extinktionswerte sind zwischen p_H 1 und 6 unabhängig vom p_H-Wert gleich groß. Bei der Wahl des p_H-Wertes muß man natürlich das allgemeine chemische Verhalten des betreffenden, zu bestimmenden Ions berücksichtigen. Eisen(III) ist nur bis p_H 4, Cer(IV) nur bei p_H 1 bestimmbar, da sie über diesen p_H-Werten schon hydrolysieren. Jodat erfordert ebenfalls mineralsaure Lösung. Bei Silber muß man statt des salzsauren Salzes das essigsaure Salz des Variaminblaus benützen. Werden die Ionen in Komplexform gebunden, so erhält man keine Färbung.

Die Anwesenheit der reduzierten Form des zu bestimmenden Ions kommt besonders bei Jodbestimmungen in Betracht, wo meistens ein großer Überschuß an Jodid vorliegt. Die noch nicht störende Menge der reduzierten Form des zu bestimmenden Ions kann berechnet werden: Das Redoxpotential der Lösung wird durch das System Variaminblau (ox)/(red) bestimmt, wobei Variaminblau (ox) äquivalent mit der Menge

des zu bestimmenden Ions ist. Die meßbare Extinktion erscheint, wie erwähnt, bei $^1/_2$ μg-Äquivalent des oxydierenden Ions. Werden z. B. 2 ml Reagenslösung, die ungefähr 45 μg-Mol-Variaminblau enthalten, bei p_H 3, wo das Normalpotential des Variaminblaus 0,540 V beträgt, angewandt, so ergibt sich das Redoxpotential der Lösung bei der unteren Grenze der Bestimmbarkeit zu

$$E = 540 + 58 \cdot \log \frac{1}{90} = 430 \text{ mV}.$$

Die gleiche Berechnung ergibt bei jedem p_H-Wert einen um ungefähr 0,1 V niedrigeren Wert als das betreffende Standardpotential des Variaminblaus beträgt.

Die reduzierte Form kann demgemäß in solchem Maße anwesend sein, daß durch sie das Redoxpotential nicht unter den kritischen Wert verschoben wird. Stellt man z. B. für das System Jod-Jodid bei p_H 3 folgende Gleichung auf:

$$E = E_0 + 58 \cdot \log \frac{100}{x},$$

wo E das erwähnte niedrigste Potential der Colorimetrierbarkeit (in diesem Falle 430 mV), E_0 das Standardpotential Jod-Jodid bedeuten, so kann man errechnen, welche Jodidmenge auf 100 Teile Jod das Redoxpotential auf den Grenzwert bringt. Man findet, daß bei p_H 3 erst eine fünftausendfache Menge an Jodid in bezug auf Jod, bei p_H 1 jedoch schon eine hundertfache Menge die Colorimetrierung stört. Unsere Versuche stimmten ziemlich gut mit den Berechnungen überein. Das Höchstverhältnis ox:red des zu bestimmenden Ions, bei welchem die Bestimmung noch gute Ergebnisse lieferte, war im Falle von 2 ml Reagens bei p_H 2 1:100, bei p_H 3 1:4000, bei p_H 5 1:10000.

Temperaturerhöhung bis 30°C beeinflußt die Extinktionswerte nicht. Darüber nehmen sie langsam ab.

Der „molare" (richtiger: äquivalente) Extinktionskoeffizient variiert bei den verschiedenen Variaminblaupräparaten zwischen 6000 und 7000.

Arbeitsvorschrift

Bereitung der 0,5%igen Variaminblaulösung. Die eingewogene Menge des Präparats wird in sehr wenig 1 m Salz- oder Schwefelsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und mit Wasser auf das nötige Volumen ergänzt. Die Lösungen werden durch die Luft langsam oxydiert, weshalb man sie täglich frisch bereitet.

Man gebrauche zu einer Bestimmung 2—6 ml der Reagenslösung. Die Menge des zu bestimmenden Ions bewege sich bei Anwendung eines 50 ml-Meßkolbens zwischen 0,5 und 20 μg-Äquivalent, der p_H-Wert der Lösung soll im Bereich 1—5 liegen [im Falle von Cer(IV) und Jodat ist er auf p_H 1, bei Eisen(III) auf p_H 1—3 einzustellen]. Man kann auch alkoholische Lösungen benützen. Nach Zusatz der Reagenslösung warte man, bis die Farbe völlig entwickelt ist (5 min). Die Farbbeständigkeit ist vom p_H-Wert abhängig. In 5 min erhält man auch noch in 0,1 n sauren Lösungen richtige Werte. Die Extinktion wird unter Verwendung des Filters S 57 des Pulfrich-Photometers gemessen.

Einfluß fremder Ionen

Die colorimetrische Bestimmung mit Variaminblau wird durch alle Ionen gestört, die mit Variaminblau selbst eine blaue Färbung geben, oder das zu bestimmende Ion reduzieren, oder es in Komplexform binden; weiterhin wirken Stoffe störend, die unter den vorliegenden Versuchsumständen einen Niederschlag oder Trübung in der Lösung verursachen. Von Säuren können Salz- und Schwefelsäure bis zur Konzentration 0,1 n, Salpetersäure bis 0,01 n anwesend sein. Von Anionen stören Cyanid, Borat und Nitrit in jeder Menge, Nitrat über 100 mg, von Kationen Molybdän über 5 mg, Blei über 10 mg, Cadmium und Zink über 100 mg.

Weiter wurden folgende Ionen in bezug auf ihre störende Wirkung untersucht: As^{3+}, Al^{3+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, K^+, NH_4^+, Na^+, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Sr^{2+}, Ti^{3+}, Cu^{2+}, Cl^-, Br^-, J^-, SO_4^{2-} und CH_3COO^-. Die Ionen stören nicht, wenn sie im Verhältnis 1000:1 gegenüber dem zu bestimmenden Ion zugegen sind.

Bestimmung von Eisen(III), Mangan(VII), Chrom(VI) und Vanadium(V) nebeneinander

Diese Metalle kommen häufig nebeneinander vor. Ihre Bestimmung wird folgendermaßen vorgenommen: Zuerst wird die gemeinsame Extinktion eines aliquoten Teiles der Lösung mit Variaminblau gemessen (E_{k1}). Danach wird zu einem anderen aliquoten Teil 1 ml 10%ige Fluoridlösung zugesetzt und die Extinktion mit Variaminblau neuerdings gemessen. Die Differenz entspricht der Extinktion des Eisens (E_{k2}). Nun wird in einem folgenden aliquoten Teil das Permanganat mit 1 ml 5%iger Natriumchloridlösung zersetzt und die Extinktion mit Variaminblau wieder abgelesen. Die Differenz zu E_{k1} entspricht jetzt dem Mangan (E_{k3}). Zu einem letzten aliquoten Teil wird 1 ml 0,1 n Eisen(II)-sulfatlösung gegeben, die das Chromat, Permanganat und das Vanadin(V) reduziert. Nun oxydiert man mit einer 0,1 n Permanganatlösung das überschüssige Eisen(II) und das Vanadin(IV), das Chrom wird nicht oxydiert. Man fügt die Permanganatlösung bis zum Erscheinen der rosa Färbung hinzu. Der Permanganatüberschuß wird mit 0,1 n Oxalatlösung reduziert, von der man 2—3 ml mehr zusetzt als Permanganatlösung zugesetzt wurde. Die Lösung wird nun am Wasserbade $^1/_4$—$^1/_2$ Std lang erwärmt, bis die rosa Farbe vollständig verschwunden ist. (Bei zu hoher Temperatur kann das Vanadin auch reduziert werden, weshalb man die Lösung nicht auf der Flamme erwärmt.) Das überschüssige Oxalat bindet das Eisen(III) in Komplexform, nach Abkühlung und

Tabelle 1

Sollwerte: 100 µg Mn E_k: 1,17; 100 µg Cr E_k: 0,77; 100 µg V E_k: 0,27; 100 µg Fe E_k: 0,27

Zugesetzte Menge				E_{k1}	E_{k2}	E_{k3}	E_{k4}	Gefunden			
Mn	Cr	V	Fe					Fe	Mn	V	Cr
µg/50 ml								µg/50 ml			
50	50	100	100	1,50	1,25	0,93	0,25	95	48	94	55
25	50	100	200	1,48	0,95	1,16	0,26	196	28	96	48
50	25	50	50	1,08	0,96	0,56	0,15	44	44	55	30
25	50	25	400	1,82	0,68	1,51	0,06	422	27	29	46
10	10	25	25	0,34	0,26	0,22	0,07	27	11	26	9

Variaminblauzusatz wird colorimetriert. Die Extinktion stammt nun nur von dem Vanadin her (E_{k4}). Die dem Chromat entsprechende Extinktion kann aus den obigen Werten errechnet werden. Ergebnisse derartiger Bestimmungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Ist nur ein Teil der Metalle zugegen, so verfährt man sinngemäß. Es sei noch erwähnt, daß selbst sehr große Eisenmengen mit Erfolg getarnt werden können. Dies ermöglicht die Bestimmung anderer Metalle neben großen Überschüssen an Eisen.

Zusammenfassung

Es wurde ein colorimetrisches Verfahren mit Variaminblau zur Bestimmung von Fe^{3+}, Cr^{6+}, Mn^{7+}, V^{5+}, Ag^{+}, JO_3^{-}, J_2 und weiterer oxydierender Ionen entwickelt. Äquivalente Mengen dieser Ionen geben dieselbe Extinktion, so daß eine einzige Vergleichslösung zur Auswertung der Extinktionen aller Ionen genügend ist. Es werden die günstigsten Umstände für die Bestimmungen entwickelt, weiter wird ein Verfahren zur Bestimmung von Fe^{III}, Mn^{VII}, Cr^{VI}, V^{V} nebeneinander beschrieben.

Literatur

[1] Erdey, L., u. É. Bányai: Acta chim. Acad. Sci. hung. (im Druck). — [2] Erdey, L., u. A. Bodor: diese Z. **137**, 410 (1952/53). — [3] Erdey, L., u. F. Szabadváry: Acta chim. Acad. Sci. hung. **6**, 131 (1955); vgl. diese Z. **147**, 142 (1955). — [4] Erdey, L., u. F. Szabadváry: Acta chim. Acad. Sci. hung. **8**, 191 (1955); vgl. diese Z. **152**, 366 (1956). — [5] Erdey, L., A. Zalay u. A. Bodor: Vegyip. Kut. Int. Közl. **4**, 16 (1953).

Prof. Dr. L. Erdey, Budapest XI., Gellért - tér 4 (Ungarn)

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover

Zur Fällung des vier- und sechswertigen Selens mit SO_2

Von

Helmut Bode und Hans-Dieter Stemmer

(Eingegangen am 26. Oktober 1956)

A. Die Fällung von Selen(IV) aus 0,5—1 n salzsauren Lösungen

Von den verschiedenen Verfahren zur Fällung des Selens aus Se^{IV}-Lösungen ist die Reduktion mit SO_2 das gebräuchlichste. Es wird gewöhnlich in stärker salzsauren Lösungen mit einem großen Überschuß an SO_2 durchgeführt. Die Angaben der verschiedenen Autoren bezüglich der günstigsten HCl-Normalität gehen etwas auseinander, meist werden jedoch HCl-Konzentrationen von etwa 4 n empfohlen[4, 8]. Als niedrigste HCl-Konzentration, bei der eine vollständige Fällung des Selens mit SO_2 möglich ist, wird von Hillebrand-Lundell[8], welche die Fällung bei 15—20° C ausführen, 3,4 n angegeben, von Brückner[2], der die Fällung bei 70° C beginnt, 1,8 n. Mit einer Verringerung der Säurekonzentration

unter diese Werte nimmt die Geschwindigkeit der Reduktion des Selens stark ab, so daß dann in für analytische Zwecke vernünftigen Zeiträumen keine vollständige Ausfällung des Selens mehr erzielt wird.

Bei Versuchen über das Mitreißen von Verunreinigungen bei der Fällung des Selens mit SO_2 aus salzsauren Lösungen[1] war nun gefunden worden, daß diese Fällung auch bei HCl-Konzentrationen $< 1{,}8$ n mit ausreichender Geschwindigkeit zur quantitativen Abscheidung des Selens führt, wenn man bei etwa 100° C und im verschlossenen Gefäß arbeitet, um Verluste an SO_2 während des Erhitzens auszuschließen.

Will man im Filtrat der in üblicher Weise durchgeführten Selenfällung noch andere Elemente bestimmen, so ist das dann meist notwendige Abdampfen überschüssiger Salzsäure zeitraubend und lästig. Es schien deshalb nützlich, die hier gebotene Möglichkeit, Selen auch bei niedrigerer HCl-Konzentration mittels SO_2 quantitativ niederzuschlagen, etwas eingehender zu untersuchen. Bei der Durchsicht der einschlägigen Literatur fanden wir nur eine Arbeit, bei der die Fällung des Selens im geschlossenen Gefäß erfolgte[9]. Es handelt sich hierbei um eine Arbeit zur Atomgewichtsbestimmung des Selens, bei der während der Reduktion in stark salzsauren Lösungen das Verschließen des Gefäßes dazu dienen sollte, Selenverluste durch Verflüchtigung auszuschließen.

Angaben zur Versuchsdurchführung

Die Selen(IV)-stammlösung wurde durch Lösen von besonders gereinigtem SeO_2 in doppelt destilliertem Wasser hergestellt. Der Gehalt der Lösung ergab sich nach Standardverfahren[8] als Mittel aus 8 Bestimmungen zu 9,904 $\pm$ 0,006 mg Se/g Lösung.

Wäßrige SO_2-Lösung wurde durch Sättigen doppelt destillierten Wassers mit SO_2-Gas bei Zimmertemperatur täglich frisch bereitet.

Alle Versuche wurden in einem Flüssigkeitsvolumen von 50 ml in starkwandigen Glasgefäßen durchgeführt, die einen Inhalt von etwa 120 ml besaßen. Diese wurden nach Beschicken mit der Probelösung (mit der Wägebürette auf $\pm$ 0,01% genau abgemessen) und den Reagentien mit einem Gummistopfen druckfest verschlossen und in ein Wasserbad, das mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt war, gestellt. Nun wurde die Badflüssigkeit bis zum Sieden erhitzt. Hierzu waren stets 6—7 min erforderlich. Beim Siedebeginn der Badflüssigkeit betrug die Temperatur in der Analysenlösung etwa 70° C, 5 –6 min nach diesem Zeitpunkt war ihre Temperatur auf über 99° C angestiegen. Die Gefäße mit den Analysenlösungen verblieben dann bestimmte Zeit im siedenden Wasserbad. Nach Beendigung des Erhitzens wurde die heiße Badflüssigkeit durch strömendes Leitungswasser innerhalb 1 min völlig verdrängt. Die Gefäße blieben dann noch 5—10 min in strömendem Leitungswasser stehen, ihr Inhalt war dann auf 15—18° C abgekühlt. Nach dem Öffnen wurden die ausgefallenen Niederschläge abfiltriert, in üblicher Weise gewaschen und zur Auswaage gebracht[8]. Das in den Filtraten noch vorhandene ungefällte Selen wurde, soweit seine Menge in den folgenden Tabellen angegeben ist, besonders bestimmt.

Als „Erhitzungsdauer" ist im folgenden die Zeit vom beginnenden Sieden des Wasserbades bis zum Einlaufenlassen des Leitungswassers in das Wasserbad bezeichnet.

1. Der Einfluß der HCl-Konzentration

Zu abgewogenen Mengen der Se^{IV}-Stammlösung wurde so viel 6 n Salzsäure bzw. Wasser gegeben, daß nach Zusatz von 10 ml wäßriger SO_2-Lösung das Volumen jeweils 50 ml betrug und diese Lösungen die in der folgenden Tabelle angegebenen HCl-Normalitäten hatten. Die Erhitzungsdauer betrug bei allen Versuchen 30 min.

Tabelle 1. *Der Einfluß der HCl-Konzentration auf die Fällung des Selens mit SO_2 im siedenden Wasserbad*

n HCl	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	1,0
Se eingewogen mg .	103,24	100,14	104,53	110,93	110,34	102,92	105,16	102,80
Se gefällt mg . . .	97,45	99,13	104,10	110,90	110,40	102,67	105,07	102,85
Se im Filtrat mg . .	5,79	1,09	0,56	0,17	0,12	0,08	0,05	0,00
Se im Filtrat % . .	5,6	1,1	0,54	0,15	0,11	0,08	0,05	0,00

2. Der Einfluß der SO_2-Konzentration

Zu abgewogenen Mengen der Se^{IV}-Stammlösung wurde so viel 6 n Salzsäure bzw. Wasser gegeben, daß nach Zusatz der in Tab. 2 angegebenen Volumina an SO_2-Lösung jeweils ein Gesamtvolumen von 50 ml und eine HCl-Normalität von 0,5 erhalten wurde. Die Erhitzungsdauer betrug bei allen Versuchen 30 min (Tab. 2).

Tabelle 2. *Der Einfluß der SO_2-Konzentration auf die Fällung des Selens im siedenden Wasserbad aus salzsauren Lösungen*

ml SO_2-Lösung	3	5	10	20	30
Se eingewogen mg . . .	102,13	116,25	105,48	105,93	121,05
Se ausgewogen mg . . .	101,88	116,07	105,22	105,81	120,92
Se im Filtrat mg	0,17	0,15	0,16	0,19	0,28

3. Der Einfluß der Erhitzungsdauer

Zu abgewogenen Mengen der Se^{IV}-Stammlösung wurde so viel 6 n Salzsäure bzw. Wasser gegeben, daß nach Zusatz von je 25 ml SO_2-Lösung das Gesamtvolumen der Flüssigkeit 50 ml und die HCl-Normalität 0,5 betrug. Die Erhitzungsdauer wurde variiert (Tab. 3).

Tabelle 3. *Der Einfluß der Erhitzungsdauer auf die Fällung des Selens mit SO_2 aus 0,5 n salzsauren Lösungen im siedenden Wasserbad*

Erhitzungsdauer Minuten	15	30	45	60
Se eingewogen mg . .	105,69	103,81	106,03	100,90
Se ausgewogen mg . .	104,97	103,72	106,31	101,00
Se im Filtrat mg . . .	0,67	0,20	0,08	$<0{,}01$

Die Ergebnisse der Versuchsreihen 1—3 zeigen, daß die Fällung des Selens auch in 0,5—1 n salzsauren Lösungen quantitativ gestaltet werden kann und daß unter diesen Bedingungen die Niederschlagsgewichte den eingesetzten Selenmengen entsprechen. Die Zeit, während welcher die Probelösung erhitzt werden muß, damit die Ausfällung des Selens als

quantitativ bezeichnet werden kann, nimmt mit abnehmender Säurekonzentration zu, wie aus den Versuchen zu 1 und 3 geschlossen werden kann. Die SO_2-Menge, die zur Reduktion zugegeben wird, kann in weiten Grenzen schwanken. Wenn beim Öffnen des Druckgefäßes nach der Fällung noch ein Geruch nach SO_2 festzustellen ist, ist die Ausfällung des Selens stets quantitativ, vorausgesetzt, daß HCl-Normalität und Erhitzungszeit richtig aufeinander abgestimmt sind.

Für die Fällung des Selens aus Se^{IV}-Lösungen geringer HCl-Konzentration ergibt sich danach die folgende *Arbeitsvorschrift*.

Die Probelösung, die sich in einem druckfest verschließbaren Gefäß aus starkwandigem Glase befindet, wird mit so viel Salzsäure und Wasser versetzt, daß nach dem Zugeben eines ausreichenden Volumens wäßriger SO_2-Lösung (für je 100 mg Se genügen 5 ml bei etwa 20° C mit SO_2 gesättigter, wäßriger Lösung) die Lösung wenigstens 0,5 n salzsauer ist. Man verschließt das Druckgefäß und bringt es in ein Wasserbad, das man zum Sieden erhitzt. Nach 30 min (1 n salzsaure Lösung) bzw. 60 min (0,5 n salzsaure Lösung) beendet man das Erhitzen und kühlt auf Zimmertemperatur ab. Nach dem Öffnen des Fällungsgefäßes wird der Niederschlag abfiltriert, zunächst mit SO_2-haltiger Salzsäure von der gleichen HCl-Konzentration wie die Lösung, aus der die Fällung erfolgt, dann nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und schließlich 30 min bei 130° C getrocknet und zur Auswaage gebracht.

Die Ergebnisse einiger nach dieser Arbeitsvorschrift durchgeführter Bestimmungen sind in Tab. 4 (S. 100) zusammengefaßt.

Wie die Zahlen der Tab. 4 zeigen, sind die Abweichungen zwischen den eingesetzten und den gefundenen Selenmengen beim Arbeiten in reinen Lösungen nicht größer als der Wägefehler.

Die Niederschläge bestanden nach Beendigung der Fällung stets aus einem schweren, nicht zusammenbackenden Pulver; wurde hingegen bei Säurekonzentrationen $>$ 1—2 n gearbeitet, also unter Bedingungen, bei denen eine Fällung schon bei Zimmertemperatur in merklichem Umfange einsetzt, so lag das ausgefallene Selen nach Abschluß des Erhitzens in Form zusammengesinterter kleiner Bröckchen vor. In diesen Fällen war das Gewicht des Niederschlages des öfteren um 0,5—1 % größer als die angewandte Selenmenge.

Im Falle der Anwesenheit von Kupfer ist es nicht möglich, in 0,5 n salzsaurer Lösung zu arbeiten, da hier durch teilweise Bildung von CuSe[5] viel zu hohe Werte gefunden werden. Steigert man die HCl-Konzentration auf 1 n, so wird die Tendenz zur CuSe-Bildung so weit zurückgedrängt, daß die vom ausfallenden Selen mitgerissenen Kupfermengen in die Größe des Wägefehlers fallen[1]. Liegen größere Kupfermengen vor, so muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß CuCl ausfällt.

Schwefelsäure, die neben der zugegebenen Salzsäure in der Probelösung vorhanden ist, stört nicht, sofern es sich um mäßige Mengen handelt. Erst wenn mehr als etwa 5 ml 18 n Schwefelsäure in 50 ml der zu fällenden Lösung enthalten sind, ist das Gewicht der erhaltenen Niederschläge

Tabelle 4. *Ergebnisse von Fällungen des Selens aus 0,5 und 1n salzsauren Lösungen mit SO_2*

Angewandt mg Selen	Zugesetzt	n HCl	Gefunden Selen mg	Fehler mg
2,69		0,5	2,68	— 0,01
8,37		0,5	8,37	± 0,00
28,52		0,5	28,53	+ 0,01
30,02		0,5	29,96	— 0,06
31,52		0,5	31,44	— 0,08
35,45		0,5	35,39	— 0,05
80,92		1,0	80,99	+ 0,07
118,71		0,5	118,74	+ 0,03
46,27	63,5 mg Cu^{II}	0,5	68,04	+21,77
64,47	108 mg Cu^{II}	1,0	64,49	+ 0,02
51,82	100 mg Sb^{III} + 500 mg Weinsäure	0,5	51,87	+ 0,05
42,60	100 mg As^{III}	0,5	42,57	— 0,03
80,36	100 mg Bi^{III} + 500 mg Weinsäure	0,5	80,47	+ 0,11
18,67	100 mg Cd^{II}	0,5	18,64	— 0,03
71,94	11,5 mg Tl^{I}	0,5	71,95	+ 0,01
24,36	100 mg Co^{II} + 100 mg Ni^{II}	0,5	24,28	— 0,08
111,27	1,5 ml 18n Schwefelsäure	0,5	111,20	— 0,07
95,94	11 ml 18n Schwefelsäure	0,5	96,28	+ 0,34
93,85	2,5 g NaCl	1,0	94,40	+ 0,55
88,10	2,5 g KNO_3	0,5	88,06	— 0,04
82,39	2,5 g KNO_3	1,0	82,98	+ 0,59
84,21	1 ml 14n Salpetersäure	0,5	84,22	+ 0,01
111,29	1 ml 14n Salpetersäure	1,0+	111,52	+ 0,23

Der Zusatz an SO_2-Lösung betrug im allgemeinen 10 ml, bei dem mit + bezeichneten Versuch jedoch 25 ml.

um mehr als den Wägefehler größer als die angewandte Selenmenge. In diesem Zusammenhange sei erwähnt, daß in einer Reihe von Versuchen das Verhalten des Se^{IV} gegenüber SO_2 in schwefelsauren Lösungen unterschiedlicher Konzentration bei Abwesenheit von HCl untersucht wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche, die im einzelnen nicht angeführt werden sollen, zeigen, daß eine quantitative Reduktion des Selens auch unter diesen Bedingungen möglich ist. Erhitzt man z. B. eine 0,5 n schwefelsaure Lösung, die man durch Mischen gleicher Volumteile einer 1 n schwefelsauren Se^{IV}-Lösung und gesättigter wäßriger SO_2-Lösung erhalten hat, im verschlossenen Gefäß bei der Temperatur des siedenden Wasserbades, so sind nach 30 min 80—85% des eingesetzten Selens ausgefallen, nach 90 min ist die Fällung des Selens quantitativ. Bei zunehmender Schwefelsäurekonzentration nimmt die Fällungsgeschwindigkeit zu, derart, daß aus 4 n schwefelsauren Lösungen das Selen schon nach 45 min quantitativ ausgefallen ist, doch ist das Gewicht der Niederschläge, die

aus stärker als etwa 2 n schwefelsauren Lösungen gefällt werden, durchweg größer als die angewandte Selenmenge. Dieser Plusfehler beträgt bei 4 n schwefelsauren Lösungen etwa 1%.

Bei Anwesenheit größerer Mengen an Alkalisalzen macht sich eine Tendenz zu Plusfehlern bemerkbar. Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen dem Einfluß von Alkalichlorid einerseits und Alkalinitrat andererseits ist nicht festzustellen, sofern die Salzsäurekonzentration nicht größer als 1 n ist. Wird hingegen die Konzentration der Salzsäure auf 1,5 n gesteigert, so fällt bei Anwesenheit von Nitraten zunächst Selen aus, das dann nach einiger Zeit unter Entwicklung von Stickoxyden wieder gelöst wird. Durch Zugeben einer entsprechend größeren Menge an SO_2 vor der Fällung kann die Wiederauflösung des Selens verhindert werden. Beim Öffnen der erkalteten Druckflasche hat man dann aber mit einem gewissen Überdruck als Folge der durch Reduktion der Salpetersäure entstandenen Gase zu rechnen. Vollkommen analog sind die Erscheinungen bei Anwesenheit von Salpetersäure. Sofern bei einer 0,5 n salzsauren Analysenlösung der Salpetersäuregehalt nicht größer als 0,5 n ist, bemerkt man keinen Einfluß der Salpetersäure, außer daß das Selen rascher ausfällt. Wird jedoch die Konzentration beider Säuren zusammengenommen 1,5 n oder größer, so wird das zunächst ausfallende Selen unter Entwicklung von Stickoxyden angegriffen. Ob nach Beendigung des Erhitzens das Selen quantitativ gefallen ist oder nicht, hängt von dem Mengenverhältnis Salpetersäure: SO_2 ab.

Bei Anwesenheit einer Reihe von Elementen ist die Bestimmung des Selens nach der hier gegebenen Arbeitsvorschrift nicht möglich, da diese entweder vollständig oder doch zu einem Teil bei Zugabe von SO_2 zusammen mit dem Selen ausfallen. Es sind dies: Au[8], Te[10], Hg[1], Pb[1], Rh[1], Pd[1,8], Ir[1], Pt[1], Ag[8], und größere Mengen Tl[1].

B. Die Fällung von Selen(VI) mit SO_2 aus > 4 n salzsauren Lösungen

Will man Se^{VI} gravimetrisch durch Fällung mit SO_2 bestimmen, so muß zunächst Se^{VI} zu Se^{IV} reduziert werden, was gewöhnlich entweder durch längeres Erhitzen mit Salzsäure auf weniger als 100°C[7] oder auch durch 1—2stündiges Kochen mit Salzsäure unter Rückfluß[3] geschieht. Das durch Oxydation der Salzsäure entstehende Chlor wird dabei verjagt. Hieran schließt sich dann die Fällung des entstandenen Se^{IV} mit SO_2 an.

Die Ergebnisse der im vorhergehenden Teil beschriebenen Versuche ließen erwarten, daß die Reduktion von Se^{VI} mit Salzsäure zu Se^{IV} und die anschließende Reduktion von Se^{IV} zu Selen in einem Arbeitsgange zu erreichen sein würden, wenn man Se^{VI} in salzsauren Lösungen in der Hitze im verschlossenen Gefäß mit SO_2 reagieren ließ. Hierbei sollte das

bei der Reduktion des Se^{VI} aus der Salzsäure entstehende Chlor mit SO_2 reagieren und so aus dem Gleichgewicht $H_2SeO_4 + 2\,HCl \rightleftharpoons H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O$ entfernt werden.

Angaben zur Versuchsdurchführung

Eine von seleniger Säure freie Lösung von Selensäure wurde aus SeO_2 durch Oxydation mit H_2O_2 und Ausfällen geringer nicht oxydierter Anteile von Se^{IV} mit H_2S hergestellt[6]. Der Gehalt dieser Lösung wurde nach 2stündigem Erhitzen abgewogener Anteile mit 5n Salzsäure unter Rückfluß nach Standardverfahren[8] gravimetrisch bestimmt. Er betrug als Mittel aus 6 Bestimmungen 14,388 ± 0,007 mg Se/g Lösung.

Anteile der mit Hilfe der Wägebürette auf ± 0,01% genau abgemessenen Se^{VI}-Stammlösung wurden in starkwandigen Glasgefäßen von etwa 120 ml Inhalt mit Salzsäure und Wasser auf die gewünschte HCl-Normalität und ein Volumen von 25 ml gebracht. Dann wurden 25 ml salzsaure wäßrige SO_2-Lösung gleicher HCl-Normalität zugegeben, die durch Mischen entsprechender Mengen 12n Salzsäure und gesättigter wäßriger SO_2-Lösung bereitet waren. Das Fällungsgefäß wurde druckfest verschlossen und in ein Wasserbad gebracht, das man rasch zum Sieden erhitzte. Eine bestimmte Zeit nach Siedebeginn wurde das heiße Wasser durch strömendes Leitungswasser verdrängt. Im übrigen wurde nach S. 99 gearbeitet.

In den Tab. 5 u. 6 sind die Ergebnisse von Versuchen über den Einfluß der HCl-Konzentration und der Erhitzungsdauer auf die Vollständigkeit der Fällung zusammengestellt.

Tabelle 5. *Die Fällung von Selen(VI) aus Lösungen unterschiedlicher HCl-Konzentration*

n HCl	Angewandt mg Se^{VI}	Ausgewogen mg Selen	Nicht gefällt mg Selen	Nicht gefällt %
0,5	60,80	0,24	60,56 +	99,6
1,0	58,94	0,79	58,15 +	98,7
1,5	74,08	2,29	71,79 +	96,9
2,0	65,38	11,42	53,96 +	82,5
2,5	72,09	37,69	34,40 +	47,8
3,0	63,24	59,54	3,70	5,8
3,6	58,56	58,64	0,09	0,15
4,8	76,63	76,59	0,01	0,013
6,0	66,58	66,60	n. n.	n. n.

Die Erhitzungsdauer betrug bei allen Versuchen 1 Std. Die mit + bezeichneten Werte sind durch Differenzbildung aus den Werten von Spalte 2 und 3 errechnet.

n. n. = nicht nachweisbar.

Tabelle 6. *Der Einfluß der Erhitzungsdauer auf die Fällung von Selen(VI) mit SO_2 aus 4n salzsauren Lösungen im siedenden Wasserbad*

Erhitzungsdauer Minuten	15	30	60	90
Se eingewogen mg . .	67,88	48,51	66,10	94,40
Se ausgewogen mg . .	63,58	48,54	66,18	94,31
Se im Filtrat mg . . .	4,40	0,16	0,01	0,01

Unter Berücksichtigung der bei diesen Versuchsreihen erhaltenen Ergebnisse wird man die Fällung von Se^{VI} aus salzsaurer Lösung mit SO_2 zweckmäßig in wenigstens 4n salzsaurer Lösung durchführen und 1 Std im geschlossenen Gefäß im Wasserbad erhitzen. Wir erhielten auf diese Art bei Fällungen von 2—120 mg Se^{VI} aus 50—80 ml Lösung Ergebnisse, die innerhalb des Wägefehlers der eingesetzten Selenmenge lagen.

Prinzipiell wird wohl eine quantitative Fällung von Se^{VI} auch aus schwächer salzsauren Lösungen möglich sein, doch sind dann sehr lange Erhitzungszeiten notwendig.

Inwieweit ein Einfluß von Lösungsgenossen in Betracht kommt, wurde nicht untersucht.

C. Die Trennung von Selen(IV) und Selen(VI) mit SO_2

Beim Vergleich der jeweils mit 0,5n salzsauren Lösungen ausgeführten Versuche in den Tab. 1 und 5 sieht man, daß eine Bestimmung von Se^{IV} auch neben Se^{VI} möglich sein sollte, sofern bei dieser Fällung keine gegenseitige Beeinflussung von Selensäure und seleniger Säure stattfindet. Es handelt sich hier nicht um eine völlig exakte Trennung. Man kann aber durch entsprechende Auswahl von Salzsäurekonzentration und Erhitzungszeit erreichen, daß die nicht ausgefällte Menge von Se^{IV} und die bereits reduzierte Menge von Se^{VI} sich weitgehend kompensieren. Arbeitet man z. B. in 0,5n salzsaurer Lösung mit einer Erhitzungszeit von 30 min, so sind die durch unvollständige Fällung des anfangs vierwertig vorliegenden Selens bzw. durch die beginnende Fällung des anfangs sechswertig vorliegenden Selens bedingten Ungenauigkeiten, die durch Kompensation ausgeglichen werden müssen, verhältnismäßig recht gering. (Unter diesen Bedingungen sind bei 50 ml Volumen und 50—120 mg Se^{IV} bzw. Se^{VI} im Falle des Se^{IV} etwa 0,1% noch nicht ausgefallen, im Falle des Se^{VI} bereits etwa 0,2% zu Selen reduziert. Daß die verwendete Se^{VI}-Lösung frei von nachweisbaren Mengen an Se^{IV} war, wurde besonders geprüft.)

Unter Berücksichtigung des Gesagten kommt man zu folgender *Arbeitsvorschrift* für die Bestimmung von Selen(IV) und Selen(VI) nebeneinander:

Die Probelösung wird in einem starkwandigen Glasgefäß mit so viel Salzsäure und Wasser versetzt, daß nach weiterem Zusatz von 10—25 ml wäßriger SO_2-Lösung das Volumen 50 ml und die HCl-Konzentration 0,5n beträgt. Man verschließt das Druckgefäß und bringt es in ein Wasserbad von Zimmertemperatur, das im Laufe von 6—7 min zum Sieden erhitzt wird. Das Fällungsgefäß wird 30 min (gerechnet vom beginnenden Sieden des Bades) im siedenden Wasserbad belassen. Dann wird die heiße Badflüssigkeit rasch durch strömendes Leitungswasser verdrängt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zunächst mit 0,5n Salzsäure, dann nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, 30 min bei 130°C getrocknet und gewogen. Seine Menge gibt den Gehalt der Lösung an Se^{IV} an. Filtrat und Waschflüssigkeit werden in einem passenden Druckgefäß 4—5n salzsauer gemacht, dann leitet man 5 min einen lebhaften Strom von SO_2-Gas ein.

(Wenn man die hierdurch bedingte Volumvergrößerung in Kauf nimmt, kann man auch 4—5n salzsaure SO_2-Lösung, die durch Mischen entsprechender Volumina wäßriger SO_2-Lösung und 12n Salzsäure hergestellt wird, zugeben.) Das Druckgefäß wird verschlossen und 1 Std im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und gewogen. Seine Menge gibt den Gehalt der Lösung an Se^{VI} an.

Die Ergebnisse einer Anzahl von Bestimmungen, die nach dieser Arbeitsvorschrift durchgeführt wurden, sind in der Tab. 7 zusammengestellt.

Tabelle 7. *Gravimetrische Bestimmung von Selen(IV) und Selen(VI) nach Trennung mit SO_2*

Angewandt		Gefunden	
Se^{IV} mg	Se^{VI} mg	Se^{IV} mg	Se^{VI} mg
7,77	89,51	7,76	89,47
24,64	68,36	24,32	68,47
25,03	25,35	24,88	25,39
27,22	25,35	27,10	25,49
33,67	32,28	33,73	32,43
43,45	40,64	43,64	40,51
44,46	48,49	44,56	48,45
59,45	17,98	59,46	17,86
110,34	7,43	110,45	7,55

Wie die Zahlen der Tab. 7 dartun, sind die nach dieser Arbeitsweise erhaltenen Werte durchaus brauchbar. Trotz der prinzipiellen Mängel, mit denen ein auf Fehlerkompensation beruhendes Verfahren behaftet ist, wird man deshalb dieses Verfahren zur Bestimmung von Se^{IV} und Se^{VI} nebeneinander in allen den Fällen anwenden können, wo sich die in den verschiedenen Wertigkeitsstufen vorliegenden Selenmengen nicht allzusehr unterscheiden.

Zusammenfassung

Selen läßt sich, sofern es vierwertig vorliegt, mit SO_2 aus 0,5—1n salzsauren Lösungen quantitativ fällen, wenn man bei etwa 100° C und im verschlossenen Gefäß arbeitet. Aus Selenatlösungen läßt sich Selen durch Erhitzen der wenigstens 4n salzsauren Lösung mit überschüssigem SO_2 auf etwa 100° C im verschlossenen Gefäß quantitativ ausfällen. Eine Bestimmung von Se^{IV} und Se^{VI} nebeneinander ist dadurch möglich, daß man zunächst das Se^{IV} aus 0,5n salzsaurer Lösung mit SO_2 fällt und dann aus dem wenigstens 4n salzsauer gemachten Filtrat das in Lösung gebliebene Se^{VI} mit SO_2 als Selen ausfällt.

Literatur

[1] Bode, H.: diese Z. **153**, 335 (1956). — [2] Brückner, K.: diese Z. **94**, 308 (1933). — [3] Chemiker-Fachausschuß der Gesellsch. Deutscher Metallhütten- u. Bergleute: Analyse der Metalle, Bd. I, Schiedsverfahren, S. 283. Berlin: Springer

1949. — [4] Chemiker-Fachausschuß der Gesellsch. Deutscher Metallhütten- u. Bergleute: Analyse der Metalle, Bd. I, Schiedsverfahren, S. 284. Berlin: Springer 1949. — [5] Geilmann, W., u. F. W. Wrigge: Z. anorg. allg. Chem. **197**, 375 (1931). — [6] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. Syst.-Nr. 10, Selen, Bd. B, S. 77, 82, 99. — [7] Hillebrand, W. F., and G. E. F. Lundell: Applied Inorganic Analysis, 10. Aufl., S. 260, New York, J. Wiley and Sons Inc. — [8] Hillebrand, W. F., and G. E. F. Lundell: Applied Inorganic Analysis, 10. Aufl., S. 264, New York, J. Wiley and Sons Inc. — [9] Kužma, B., u. F. Křehlik: Rozpravy Česk. Akad. **19** II, Nr. 13 (1910). — [10] Lenher, V., and C. H. Kao: J. Amer. chem. Soc. **47**, 770 (1925); vgl. diese Z. **96**, 455 (1934).

Priv.-Doz. Dr. Helmut Bode, Hannover, Körnerstr. 6

Aus dem Forschungsinstitut für Fernmeldetechnik, Budapest

Flammenphotometrische Bestimmung der Erdalkalimetalle bei Anwesenheit von Fremdmetallen

Von
Kitty Ettre und János Ádám

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 5. November 1956)

Die Kathoden der Elektronenröhren, die sogenannten „Oxydkathoden", enthalten Oxyde der Erdalkalimetalle (Ba, Sr, Ca). Bei der flammenphotometrischen Bestimmung des Erdalkalimetallgehaltes der Oxydkathoden stören die Fremdmetalle, die auf zwei Wegen in die Lösung geraten können, nämlich entweder durch das Auflösen der Trägermetalle der Erdalkalioxyde, oder durch das Lösen der beigemengten sogenannten „Aktivatoren" (während des Lösens) von Ba, Sr, Ca. Die bei der Serienuntersuchung der Oxydkathoden entstandenen Fragen machten es erforderlich, den Einfluß dieser störenden Fremdmetalle eingehend zu untersuchen und für die quantitative Bestimmung der Erdalkalimetalle — bei Anwesenheit von störenden Fremdmetall-Ionen — eine Methode auszuarbeiten. Die im folgenden beschriebene Untersuchungsmethode bezieht sich also nur auf Metalle, welche bei der Kathodenanalyse der Elektronenröhren-Industrie in Frage kommen.

Zahlreiche Veröffentlichungen behandeln die Bestimmung der Erdalkalimetalle mit Hilfe von Flammenphotometern[2–8, 11, 12, 14–16, 18, 20, 21, 28, 29, 31], aber nur selten findet man Hinweise auf die Bestimmung von Ba, Sr und Ca in Anwesenheit von Fremdmetallen[9, 23–27, 31].

Wir führten die flammenphotometrischen Untersuchungen mit einem einfachen, hochempfindlichen Flammenphotometer durch. Das Instrument wurde in unserem Institut hergestellt[1, 11]. Die Messungen erfolgten für Ba bei 4870 Å, für Sr bei 4607 Å und für Ca bei 4226 Å. Bei der Bestimmung der einzelnen Komponenten

wurden folgende Empfindlichkeiten erreicht: bei Ba 0,6 μg/ml, bei Sr 0,2 μg/ml und bei Ca 0,09 μg/ml.

Der Zweck unserer Untersuchung war die Feststellung der Störwirkung von Fe, Cu, Ni, Zr und Al. Zu den Bestimmungen dienten bei den störenden Fremdmetallen, bei den Erdalkalimetallen ebenso wie bei der Analyse der Oxydkathoden die Nitrate. Wir stellten Standardlösungen der Nitrate her, deren Konzentration auf das betreffende Metall bezogen 500—2000 μg/ml betrug. Aus diesen Stammlösungen

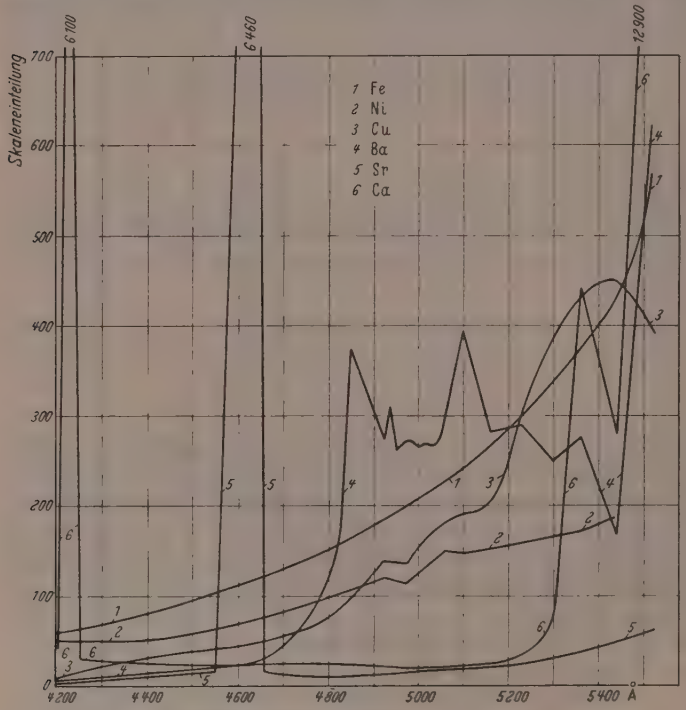


Abb. 1. Emissionsspektren der Metalle Ba, Sr, Ca und Fe, Cu, Ni

gewannen wir Lösungen gewünschter Konzentration durch entsprechende Verdünnung. Bei der Analyse der Oxydkathoden betrug die Ba-Sr-Ca-Konzentration im allgemeinen 10—60 μg/ml; bei unserer Untersuchung erfolgten die Bestimmungen also ebenfalls in diesem Bereich.

I. Störungen durch Kupfer, Nickel und Eisen

Die Störmetalle können wir in zwei Gruppen einteilen. In die erste Gruppe gehören diejenigen, welche eigene Flammenemission besitzen. Von den durch uns untersuchten Metallen gehören hierzu: Cu, Fe und Ni. Wir haben das Emissionsspektrum im Wellenbereich von 4200—5500 Å (Abb. 1) aus Lösungen mit einer Konzentration von 100 μg/ml (auf das

betreffende Metall berechnet) aufgenommen. Wie ersichtlich, zeigt jedes Metall ein sich über das ganze Spektrum ausdehnendes Emissionsband. Bei der Emissionsmessung der Erdalkalimetalle kommt also zu der Emission des untersuchten Metalles auch die Emission der Störmetalle, welche in der Lösung anwesend sind.

Aus der Abb. 1 ist ersichtlich, daß die Emission der oben erwähnten Störmetalle im Bariumband beträchtlich ist. Wie die Versuche der Tab. 1

Tabelle 1

Eingewogen			Berechnet		Gemessen	
Ba mV	Fe mV	Ni mV	Ba + Fe mV	Ba + Ni mV	Ba + Fe mV	Ba + Ni mV
51	38		90		90	
„	19		70		65	
„	73		124		124	
„	9		60		53	
„		28		79		80
„		12		63		59
„		61		112		118
„		5		56		53
23	36		59		59	
„	19		42		39	
„	73		96		109	
„	9		32		29	
„		28		51		51
„		12		35		35
„		61		84		90
„		5		28		31
8	36		44		53	
„	19		27		26	
„	86		94		93	
„	9		17		17	
„		26		34		35
„		13		21		22
„		60		68		68
„		6		14		14

Die Werte der Tabelle sind in Millivolt angegeben.

zeigen, setzen sich die Emission des Bariums und die der Störmetalle additiv zusammen. Dementsprechend üben also Ni, Cu und Fe auf Ba eine beträchtliche *steigernde* Wirkung aus. Die Störmetalle weisen auch in den Hauptlinien von Sr und Ca Emissionen auf, die aber, wie Abb. 1 zeigt, im Vergleich zu der Emission der beiden Erdalkalimetalle unbedeutend sind (bei gleicher Konzentration von Erdalkalimetall und Störmetall beträgt die Störemission nur etwa 2% der Erdalkaliemission). Die Störwirkung ist also etwa gleich groß wie die Meßgenauigkeit

($\pm$ 3%) und übt — von einem Sonderfall abgesehen — auf die Sr-, Ca-Bestimmung *keinen meßbaren* Einfluß aus.

In einem Falle haben wir aber eine unerwartete Anomalie festgestellt: Fe besitzt eine eigene Flammenemission, und doch übt es auf Sr *vermindernde* Wirkung aus. Die Ursache dieser Erscheinung liegt wahrscheinlich in der Kinetik der Vorgänge, die sich in der Flamme abspielen. Die Erscheinung kann für flammenkinetische Studien von Bedeutung sein.

Zur Beseitigung der störenden Effekte empfehlen wir die nachstehend beschriebenen Methoden.

a) Die Bestimmung von Ba in Anwesenheit von Ni, Cu und Fe erfolgt nach der Korrektionsmethode von Freytag[10] unter Zugrundelegung der additiven Emission. Dabei wird die Emission bei zwei Wellenlängen bestimmt. Die eine Emissionsmessung erfolgt in unserem Falle bei der Wellenlänge des Bariums, also bei 4870 Å, die andere Messung bei einer ausgewählten Wellenlänge des Störmetalls, bei welcher die Emission der Erdalkalimetalle am kleinsten, die des Störmetalles aber noch gut meßbar ist. Nach unseren Feststellungen sind die Meßergebnisse für Kupfer bei 5360 Å und für Ni und Fe bei 4500 Å am günstigsten (Abb. 1, S. 106). Bei der Korrektionsberechnung nehmen wir an, daß der Emissions-Konzentrations-Zusammenhang im untersuchten Konzentrations- und Wellenbereich annähernd linear ist. Die Korrektionsberechnung beim Ba, mit Ni als Störmetall, wird wie folgt vorgenommen:

Zunächst wird die Ba + Ni-Intensität I_1, bei der Wellenlänge 4870 Å des Bariums gemessen. Anschließend mißt man die Emission I_2 derselben Lösung bei 4500 Å und kann nun mit Hilfe der nachstehenden Gleichungen die Konzentration des Bariums in der Lösung berechnen:

$$\left.\begin{aligned} I_1 &= I_{Ba(4870)} + I_{Ni(4870)} \\ I_2 &= I_{Ba(4500)} + I_{Ni(4500)} \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

$$\left.\begin{aligned} I_1 &= a_1 \cdot C_{Ba} + b_1 \cdot C_{Ni} \\ I_2 &= a_2 \cdot C_{Ba} + b_2 \cdot C_{Ni} \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

C_{Ba} und C_{Ni} bedeuten die Konzentration des Bariums bzw. des Nickels. Die Konstanten a_1, a_2, b_1, b_2 sind aus den Eichkurven und -gleichungen des Flammenphotometers zu entnehmen[11].

In den Tab. 2 und 3 sind die mit den obenstehenden Korrektionsrechnungen gewonnenen Ergebnisse zusammengefaßt. Die Tabellen enthalten die nicht korrigierten und die korrigierten Ba-Werte in μg und den prozentualen Fehler bezogen sowohl auf den ursprünglichen als auch auf den korrigierten Wert bei verschiedenen Konzentrationen von Ba, Cu und Ni. Die Angaben beweisen, daß die Korrektionsberechnung bei der Störwirkung von Fe, Cu und Ni auf Ba mit gutem Erfolg angewendet werden kann, denn es ist ersichtlich, daß die Fehler bei dem unkorrigierten Ba-Wert die Größenordnung von etwa 100% besitzen gegenüber nur $\pm$ 4% bei den korrigierten Werten.

Tabelle 2

Ba	Cu	Ba ohne Korrektion		Ba mit Korrektion	
Eingewogen					
µg	µg	µg	Fehler %	µg	Fehler %
8,3	49	22	165	8,6	+ 3,6
	24,5	15,4	85	8,5	+ 2,4
	12,2	11	33	8,3	0
19,6	49	33	68	19	— 3,1
	24,5	24	23	18,9	— 3,6
	12,2	21,5	9,7	19	— 3
41,7	49	51	22,4	41	— 1,7
	24,5	45	8	41,5	— 0,5
	12,2	42	1	41	— 1,7
77,6	49	89	14,7	79,5	+ 2,4
	24,5	83	7	80	+ 3,1
	12,2	77,6	0	77,6	0

Tabelle 3

Ba	Ni	Ba ohne Korrektion		Ba mit Korrektion	
Eingewogen					
µg	µg	µg	Fehler %	µg	Fehler %
8,3	65	32,5	290	8,6	+ 3,6
	32	20	141	8,4	+ 1,2
	16	13,2	59	8,5	+ 2,4
19,6	65	38,4	96	19	— 3,2
	32	29,2	49	19	— 3,2
	16	24	22	19	— 3,2
41,7	65	62	49	42	+ 0,7
	32	53	27	42	+ 0,7
	16	49	17,5	41	— 1,7
77,6	65	99	27,6	75,5	— 2,7
	32	88	13,4	76,6	— 1,3
	16	82,4	6,2	75,5	— 2,7

b) Bestimmung von Sr in Gegenwart von Fe. Wie bereits oben erwähnt. hat Fe auf die Sr-Emission eine verringernde Wirkung. Die dadurch bedingten Fehler können auf Grund der Beobachtung ausgeschaltet werden, daß das Verhältnis der Emissionen der reinen und der Fe-haltigen Sr-Lösung bei festgelegter Fe-Konzentration — unabhängig von der Sr-Konzentration — konstant ist (Abb. 2, S. 110). Trägt man das angegebene Verhältnis in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration auf, so ergibt sich eine Kurve mit Sättigungscharakter (Abb. 3, S. 110). Die Fe-Konzentration kann mit genügender Genauigkeit aus der bei 4500 Å gemessenen Emission festgestellt werden, da Sr hier keine Emission besitzt.

Mit Hilfe dieses Wertes kann man aus der Kurve die verringernde Wirkung von Fe ablesen. In einer Lösung mit 100 μg/ml Fe beträgt z. B. die Verringerung der Sr-Emission etwa 40%, nach Anbringen der Korrektur verbleibt aber nur ein Fehler von 2,5% bezogen auf den Sr-Gehalt.

c) Bestimmung von Ca in Gegenwart von Fe. Die Ca-Emission wird auch durch Fe etwas verringert[4,9,23,24,27], der Betrag ist jedoch im untersuchten Konzentrationsbereich zu vernachlässigen.

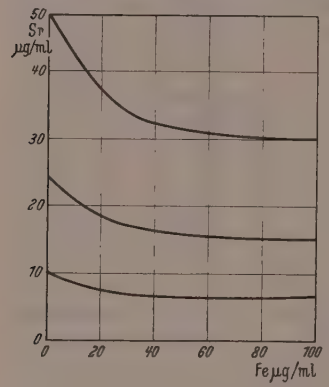


Abb. 2

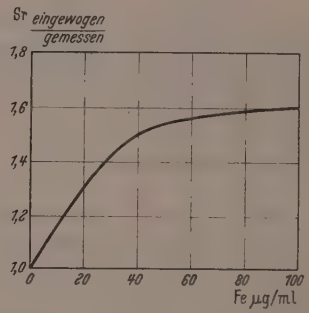


Abb. 3

Abb. 2. Die emissionsverringernde Wirkung des Eisens auf Sr in Abhängigkeit von der Fe- und Sr-Konzentration

Abb. 3. Korrektionskurve zur emissionsverringernden Wirkung des Eisens

d) Bestimmung von Ba, Sr und Ca nebeneinander in Anwesenheit von Fe, Cu oder Ni. Bei Anwendung der unter a und b angeführten Korrekturen können nach unseren Untersuchungen die Erdalkalimetalle auch nebeneinander in den angegebenen Fehlergrenzen quantitativ bestimmt werden.

II. Störungen durch Zirkonium und Aluminium

In die zweite Gruppe gehören jene Störmetalle, welche in dem untersuchten Bereich keine Flammenemission aufweisen. Diese Metalle verringern die Emission der Erdalkalimetalle in Abhängigkeit von ihrer Konzentration. Hierher gehören Zr und Al. Bei unseren Untersuchungen haben wir uns besonders mit Zr beschäftigt, da dieses bei Kathodenanalysen (insbesonders bei Leuchtröhrenkathoden) Bedeutung hat. In der Literatur finden sich keine Hinweise auf den Einfluß des Zirkoniums.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Emissionsänderung von Ba und Ca in Abhängigkeit von der Zr-Konzentration sind in den Abb. 4 und 5 graphisch dargestellt. Die Kurven für Sr haben den gleichen Charakter wie die Ba-Kurven. Wir sehen deshalb von der Wiedergabe der Sr-Kurven ab.

a) Bestimmung von Ba(Sr) in Gegenwart von Zr. Wie aus Abb. 4 ersichtlich ist, verlaufen die Kurven für die verschiedenen Ba-Konzentrationen parallel. Alle Kurven bestehen aus zwei Abschnitten: bei niedriger Zr-Konzentration ist ein steiler und linearer Abschnitt vorhanden, nach

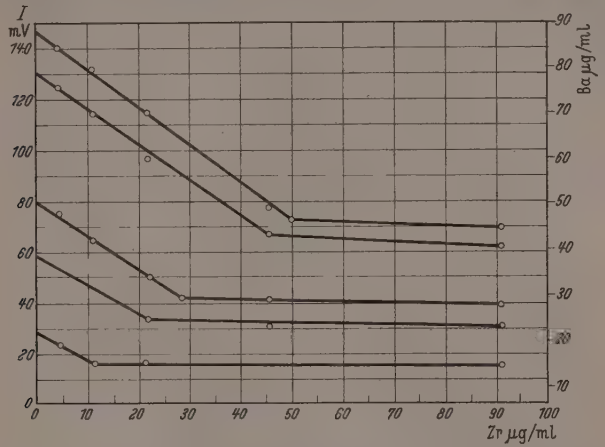


Abb. 4. Die emissionsverringernde Wirkung des Zirkoniums auf Ba in Abhängigkeit von der Zr- und Ba-Konzentration

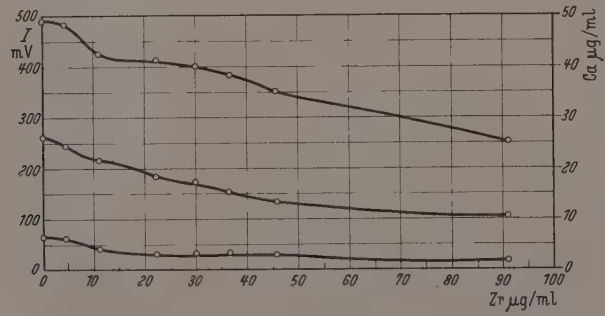


Abb. 5. Die emissionsverringernde Wirkung des Zirkoniums auf Ca in Abhängigkeit von der Zr- und Ca-Konzentration

einem Knickpunkt folgt eine beinahe waagerechte Gerade. Die Untersuchung der Kurven ergibt, daß das Verhältnis der zur Null-Konzentration des Zr gehörenden Ba-Emission und der zum Knickpunkt gehörenden Zr-Konzentration für jede Kurve konstant ist. Daraus folgt, daß das Verhältnis der entsprechenden Emissionen ebenfalls konstant ist und zwar beträgt es für Ba 1,90 und für Sr 3,65. Ferner ist aus den

Kurven ersichtlich, daß nach dem Knickpunkt die Emission bei der Wellenlänge des Ba auch nach Zugabe von Zr nicht mehr verringert wird. Man könnte sagen, daß hier das „Sättigungsgebiet des Zr" beginnt.

Die Gesetzmäßigkeit im Verlauf der Kurven gibt die Möglichkeit zur Korrektion der Emissionsverringerung durch Zr. Nachstehend beschreiben wir die angewandte Methode.

Tabelle 4

Zr Eingewogen	Ba Eingewogen	Ba ohne Korrektion		Ba mit Korrektion		Zr, zurückgerechnet
µg	µg	µg	Fehler %	µg	Fehler %	µg
22	83,5	53,6	— 36	81,4	— 2,5	21
22	49,5	33	— 33,3	49,8	+ 0,6	22,7
11	36	30	— 16,7	34,6	— 3,9	10,6

Zr Eingewogen	Sr Eingewogen	Sr ohne Korrektion		Sr mit Korrektion		Zr, zurückgerechnet
µg	µg	µg	Fehler %	µg	Fehler %	µg
30	47	22	— 53	45	— 4,2	25
22	47	29	— 38	44	— 6,4	17
11	23,5	15,5	— 34	25	+ 6,4	13,5

Wir bestimmen aus einem Teil der Lösung mit einem unbekannten Ba- und Zr-Gehalt die Emission der zu untersuchenden Lösung. Zu dem anderen Teil der Flüssigkeit geben wir eine Zr-Lösung von solcher Konzentration, daß die gewonnene Lösung mit Sicherheit in das Sättigungsgebiet des Zr fällt, ihre Zr-Konzentration sei also 50 µg/ml oder mehr. Hiernach messen wir die Emission der so erhaltenen Lösung. Die ursprüngliche Konzentration des Bariums unter Berücksichtigung der Verdünnung ergibt sich durch Multiplikation mit der konstanten Verhältniszahl 1,90. Die Konzentration des Zirkoniums erhält man, wenn man von der wirklichen Ba-Emission die Emission der zu untersuchenden Lösung subtrahiert. Die erhaltene Zahl ist die Emissionsverringerung durch Zr, bei deren Kenntnis die Zr-Konzentration aus der Kurve ermittelt werden kann.

Wenn aber die Emission der zu untersuchenden Lösung — bei Berücksichtigung der Verdünnung — mit der Emission der gesättigten Lösung identisch ist, so ist das ein Zeichen, daß die gesuchte Zr-Konzentration in das Sättigungsgebiet fällt. In diesem Falle kann die Zr-Konzentration durch Zugabe einer Ba-Lösung entsprechender Konzentration bestimmt werden.

Es gilt die Beziehung:

$$I_{Ba} = 1{,}90 \cdot n \cdot I'_{Ba}. \qquad (3)$$

I_{Ba} ist die der wirklichen Ba-Menge entsprechende Emission;
I'_{Ba} ist die durch Zr verringerte gemessene Ba-Emission;
n ist die durch Zugabe von Zr-Lösung verursachte Verdünnung.

In der Tab. 4 führen wir einige Berechnungsbeispiele an. Wie ersichtlich, ist die Bestimmung von Ba mit dem maximalen Fehler von ± 4% etwas genauer als die von Sr (maximaler Fehler ± 6%).

b) Bestimmung von Ca in Gegenwart von Zr. Abb. 5 zeigt die Ca-Zr-Kurve. Der Kurvenverlauf ist mit dem der Ba-Sr-Kurven nicht identisch, es zeigt sich kein bestimmter Knickpunkt. Daher kann die obige Berechnung nicht benutzt werden.

c) Bestimmung von Ba, Sr, Ca nebeneinander in Anwesenheit von Zr. Bei der Bestimmung der drei Metalle in Anwesenheit von Zr kann man die Korrektionsberechnung auf Ba und Sr mit Erfolg anwenden. Bei

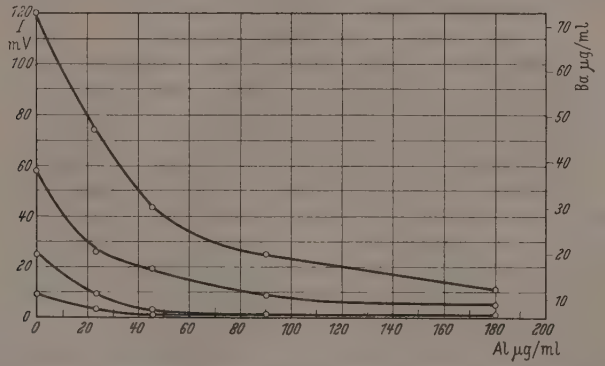


Abb. 6. Die emissionsverringernde Wirkung des Aluminiums auf Ba in Abhängigkeit von der Al- und Ba-Konzentration

Kenntnis der Zr-Konzentration ist aus der Ca-Zr-Kurve auch der Ca-Wert ablesbar.

Bei unseren Untersuchungen bezüglich Zr konnten wir innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches sowohl die Konzentration der Erdalkalimetalle als auch die der Störmetalle mengenmäßig bestimmen. Der Verlauf der Kurven und die Beständigkeit der Emissionsverhältnisse läßt vermuten, daß Zr mit Erdalkalimetallen Metallkomplexe bildet. Man kann annehmen, daß im steilen Kurvenabschnitt die gemeinsame Emission des überschüssigen Ba und des Komplexes gemessen wird. Nach dem Knickpunkt wird nur die Emission des Metallkomplexes gemessen, welche nunmehr von der Zr-Konzentration unabhängig ist.

Bei Kathodenuntersuchungen spielt unter den Metallen, welche die Flammenemission verringern, noch Al eine Rolle. In der Literatur über flammenphotometrische Bestimmungen finden wir zahlreiche Untersuchungen, die sich auf den Einfluß von Al beziehen[12, 13, 17–19, 22–26, 28, 30]. Wir haben uns deshalb mit dieser Frage nur zum Zweck des Vergleiches mit Zr beschäftigt. Wie die Ba-Al-Kurve (Abb. 6) zeigt, übt Al auf die Emission der Erdalkalimetalle eine vom Zr abweichende verringernde Wirkung aus.

Zusammenfassung

Wir haben ein flammenphotometrisches Verfahren für die Bestimmung von Ba, Sr und Ca in Anwesenheit von Cu, Ni, Fe, Zr ausgearbeitet, bei dem innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches die Störwirkung der Metalle durch Korrektionsberechnungen beseitigt werden kann. Der Gang des Korrektionsverfahrens und seine Fehlergrenzen werden ausführlich behandelt.

Wir danken Herrn Dr. P. F. Váradi für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit und für seine wertvollen Hinweise.

Literatur

[1] Ádám, J., K. Ettre, Gy. Gergely und F. P. Váradi: Vortrag gehalten auf dem II. Ungarischen Chemiker-Kongreß, Budapest, 19. 11. 1956. Acta chim. Acad. Sci. hung. (im Druck). — [2] Ádám, J., K. Ettre, Gy. Gergely und F. P. Váradi: Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 223 (1956). — [3] Ádám, J., K. Ettre, Gy. Gergely and F. P. Váradi: Spectrochim. Acta (im Druck). — [4] Brabson, J. A., and W. D. Wilhide: Analyt. Chemistry **26**, 1060 (1954); vgl. diese Z. **147**, 73 (1955). — [5] Chen, P. S., jr., and T. Y. Toribara: Analyt. Chemistry **26**, 1967 (1954); vgl. diese Z. **150**, 136 (1956). — [6] Chow, T. J., and T. G. Thompson: Analyt. Chemistry **27**, 18, 910 (1955); vgl. diese Z. **148**, 371 (1955/56); **151**, 301 (1956). — [7] Conrad, A. L., and W. C. Johnson: Analyt. Chemistry **22**, 1530 (1950); vgl. diese Z. **135**, 37 (1952). — [8] Diamond, J. J.: Analyt. Chemistry **27**, 913 (1955); vgl. diese Z. **151**, 57 (1956). — [9] Edgcombe, L. J., and D. R. Hewett: Analyst **79**, 755 (1954); vgl. diese Z. **149**, 399 (1956). — [10] Freytag, H. E.: diese Z. **136**, 161 (1952). — [11] Gergely, Gy., and F. P. Váradi: Acta physica Acad. Sci. hung. **5**, 51 (1955); vgl. diese Z. **150**, 222 (1956). — [12] Gilbert, P. T., R. C. Hawes and A. O. Beckman: Analyt. Chemistry **22**, 772 (1950); vgl. diese Z. **133**, 200 (1951). — [13] Gjems, O., u. D. Lydersen: Z. Pflanzenernährg **64**, 36 (1954). — [14] Hegedüs, A., T. Millner und E. Pungor: Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 304 (1953); vgl. diese Z. **145**, 204 (1955). — [15] Hinsvark, O. N., S. H. Wittwer and H. M. Sell: Analyt. Chemistry **25**, 320 (1953); vgl. diese Z. **142**, 282 (1954). — [16] Hollander, Tj., A. J. Borgers und C. T. J. Alkemade: Appl. sci. Res. B **5**, 409 (1956). — [17] Huldt, L.: Ark. Mat., Astronomi Fysik **33A**, 5 (1947). — [18] Kick, H.: Z. Pflanzenernährg **60**, 163 (1953); **67**, 53 (1954); vgl. diese Z. **142**, 279 (1954); **147**, 374 (1955). — [19] Kolthoff, I. M., V. A. Stenger and B. Moskovitz: J. Amer. chem. Soc. **56**, 812 (1934). — [20] Kuemmel, D. F., and H. L. Karl: Analyt. Chemistry **26**, 386 (1954); vgl. diese Z. **146**, 138 (1955). — [21] Margoshes, M., and B. L. Vallee: Analyt. Chemistry **28**, 180, 1066 (1956); vgl. diese Z. **153**, 115 (1956). — [22] Mitchell, R. L., and I. M. Robertson: J. Soc. chem. Ind. **55**, 269 (1936); vgl. diese Z. **117**, 57 (1939). — [23] Mosher, R. E., E. J. Bird and A. J. Boyle: Analyt. Chemistry **22**, 715 (1950); vgl. diese Z. **135**, 38 (1952). — [24] Roy, N.: Analyt. Chemistry **28**, 34 (1956); vgl. diese Z. **153**, 137 (1956). — [25] Schuhknecht, W., u. H. Schinkel: diese Z. **143**, 321 (1954). — [26] Spector, J.: Analyt. Chemistry **27**, 1452 (1955); vgl. diese Z. **151**, 359 (1956). — [27] Standen, G. W., and C. B. Tennant: Analyt. Chemistry **28**, 858 (1956); vgl. diese Z. **155**, 61 (1957). — [28] Vallee, B. L.: Nature **174**, 1050 (1954). — [29] Vallee, B. L., and M. Margoshes: Analyt. Chemistry **28**, 175 (1956); vgl. diese Z. **153**, 114 (1956). — [30] Vuorinen, J., u. O. Mäkitie: Suomen Kemistilehti **24**, 7 (1951); vgl. diese Z. **135**, 38 (1952). — [31] Whisman, M., and B. H. Eccleston: Analyt. Chemistry **27**, 1861 (1955); vgl. diese Z. **153**, 113 (1956).

Dipl.-Ing. Kitty Ettre, c/o Dipl.-Ing. M. Offert, Berlin-Zehlendorf, Sven-Hedinstr. 56

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Die Verwendung von 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN)[1] **als Indicator für komplexometrische Mikrotitrationen** wird von H. Flaschka und H. Abdine[2] beschrieben. Ein scharfer Umschlag kann durch Titration bei Siedetemperatur oder durch Rücktitration mit Kupfersulfatlösung erhalten werden. Durch Rücktitration ist es auch möglich Metalle zu bestimmen, die mit PAN farblose oder nur schwach gefärbte Verbindungen bilden. So kann Fe, Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Pb oder Ga neben beliebigen Mengen Ca oder Mg oder kleinen Mengen Mn ermittelt werden. Aluminium, welches mit PAN einen äußerst stabilen Komplex bildet, stört alle Titrationen. Die große Beständigkeit der PAN-Kupferverbindung auch in ammoniakalischer Lösung ermöglicht die Bestimmung zweier Metalle nebeneinander, z. B. kann erst Zink in essigsaurer Lösung titriert werden und nach der Rücktitration des Komplexonüberschusses Mg, Ca oder Mn in ammoniakalischer Lösung. — *Ausführung.* Man neutralisiert die Lösung des Metalls (Fe, Cu, Ni,Co, Zn, Cd, Pb, Ga), säuert mit 1—2 Tr. 50%iger Essigsäure an, verdünnt auf 50 –100 ml, gibt 1—2 Tr. PAN-Lösung (0,5 g in 100 ml Äthanol) hinzu und versetzt mit einem Überschuß einer 0,01 m Komplexonlösung. Anschließend wird mit 0,01 m $CuSO_4$-Lösung bis zum Umschlag nach Violett zurücktitriert. Von der verbrauchten Menge Kupfersulfat sind für die Berechnung 0,05 ml abzuziehen. Statt dessen kann man auch die violette Lösung zum Sieden erhitzen und mit Komplexonlösung wieder auf Gelb titrieren. — Zur anschließenden Bestimmung von Ca, Mg oder Mn neutralisiert man die Lösung, gibt 15 ml Pufferlösung (13,5 g NH_4Cl + 88 ml konz. Ammoniak in 250 ml) und einen Überschuß von Komplexonlösung hinzu und titriert mit Kupfersulfatlösung zurück. Eine Korrektur ist dabei nicht erforderlich. G. Denk

Brenzcatechinviolett. O. Ryba, J. Cífka, M. Malát und V. Suk[3] finden mit Hilfe von potentiometrischen (pot) und colorimetrischen (col) Messungen folgende Werte für die *Dissoziationskonstanten von Brenzcatechinviolett*: $K_1 = 1{,}50 \cdot 10^{-8}$ (pot), $1{,}56 \cdot 10^{-8}$ (col). — $K_2 = 1{,}74 \cdot 10^{-10}$ (pot), $1{,}58 \cdot 10^{-10}$ (col). — $K_3 = 1{,}87 \cdot 10^{-12}$ (pot). A. Kurtenacker

Die oxydierend wirkende Substanz in dem Reagens Natriumbismutat scheint nach Untersuchung von Cl. Duval[4] das Peroxyd Bi_2O_5 zu sein. Für das vermutete Vorhandensein der Verbindungen $NaBiO_3$ oder Na_3BiO_4 ergibt das UR-Spektrum keine Anhaltspunkte. Die Gruppen BiO_3 bzw. BiO_4 sollten im Bereich zwischen 6 und 15 μ Absorptionsbanden geben, die aber fehlen. Das Reagens ist, worauf auch die Untersuchungen auf der Thermowaage hinweisen, ein Gemenge von Bi_2O_5, Na_2CO_3 und größeren oder kleineren Anteilen von Na_2O_2. (Das Reagens wird aus Bi_2O_3 und Na_2O_2 im festen Zustand hergestellt). A. Kurtenacker

[1] Cheng, K. L., u. Mitarb.: Analyt. Chemistry **27**, 782, 1582 (1955). — Chemist-Analyst **44**, 96 (1955); vgl. diese Z. **149**, 138 (1956); **153**, 200 (1952). — Flaschka, H., u. H. Abdine: Mikrochim. Acta **1956**, 770; vgl. diese Z. **153**, 120 (1956).

[2] Chemist-Analyst **45**, 2—3 (1956). Nation. Res. Council, Dokki, Kairo (Ägypten).

[3] Chem. Listy **49**, 1786 (1955) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 349—355 (1956). Univ. Prag.

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1432. École nationale supérieure de Chimie, Paris.

Triphenylsulfoniumchlorid läßt sich nach M. Shinagawa, H. Matsuo und N. Maki[1] polarographisch reduzieren. Es wird eine Stufe bei —1,15 V beschrieben, die ein ausgesprochenes Maximum bei —1,5 V besitzt und die der Reduktion zum Diphenylsulfid zugesprochen wird. Zugabe von Maximumunterdrücker erzeugt eine zweite Stufe bei —1,43 V, bei der Reduktion des Diphenylsulfids zu Schwefel erfolgt. — *Wismut (III)* und *Quecksilber (II)* werden quantitativ gefällt, so daß sich beide Ionen mit Triphenylsulfoniumchlorid *amperometrisch* auf ± 1% titrieren lassen.

K. Cruse

Anwendungen von Thiocarbohydrazid in der anorganischen Analyse. Die neue Veröffentlichung von Cl. Duval und T. Ba Loc[2] stimmt inhaltlich mit dem anorganischen Teil einer früheren Mitteilung überein[3]. G. Denk

Eisen(II)-äthylendiaminsulfat als reduktometrisches Reagens. Bei der indirekten Bestimmung von Oxydationsmitteln kann das überschüssig zugegebene Eisen(II)-äthylendiaminsulfat nach Mitteilung von B. Singh und S. Singh[4] in 4n bis 6n schwefelsaurer Lösung mit *Cer(IV)-sulfatlösung und Ferroin als Indicator* zurücktitriert werden. Die Verff. hatten bisher[5] die Rücktitration mit Permanganat oder Dichromat ausgeführt. Auf dem jetzt angegebenen Wege lassen sich bestimmen: $KClO_3$, $KBrO_3$, KJO_4 $K_2Cr_2O_7$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $KMnO_4$, $K_2S_2O_8$, H_2O_2 und $Ce(SO_4)_2$.

K. Brodersen

B. Singh, S. Singh und H. Singh[6] führen die Rücktitration des Eisen(II)-äthylendiaminsulfat-Überschusses *mit Cer(IV)-sulfatlösung potentiometrisch* durch. Bestimmt werden $KMnO_4$, $Ce(SO_4)_2$, H_2O_2, $K_2S_2O_8$, $KBrO_3$ und $K_2Cr_2O_7$. — *Arbeitsweise.* Man vermischt eine abgewogene Substanzmenge mit überschüssiger Ferroäthylendiaminsulfatlösung und säuert die Mischung mit Schwefelsäure bis zu einer Normalität von 1—2 n, zur Bestimmung von $KClO_3$ und $KBrO_3$ von 4—6 n an. Die $KClO_3$-haltige Mischung erhitzt man unter CO_2-Atmosphäre 10 min auf 80° C und läßt abkühlen. Das überschüssige Reduktionsmittel titriert man potentiometrisch bei 20° C mit Cersulfatlösung unter mechanischem Rühren zurück. Als Indicatorelektrode dient ein blankes Pt-Blech, das durch eine Agar-Agar-KCl-Brücke mit einer gesättigten Kalomelelektrode verbunden ist. Zur Einstellung der Cersulfatlösung dient As_2O_3. Die angegebenen Analysenfehler betragen < 1%.

Hildegard Pluskal

Oxydations- und Reduktionstitrationen. B. Singh und S. Singh[7] verwenden *Cer(IV)-sulfat* in saurem Medium als Oxydationsmittel für indirekte volumetrische *Bestimmungen von* $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, *CuCl*, *KSCN*, $Na_2S_2O_3$, $NaNO_2$, H_2O_2, $Na_2C_2O_4$, *Hydrochinon und Brenztraubensäure.* Das im Überschuß zugesetzte Oxydationsmittel wird mit eingestellter Eisen(II)-äthylendiaminsulfatlösung[8] unter Verwen-

[1] Jap. Analyst **5**, 80—83 (1956) [Japanisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Hiroshima.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 458—461. Lab. rech. micro-analyt., Paris.

[3] Duval, Cl., u. T. Ba Loc: C. r. Acad. Sci. (Paris) **240**, 1097 (1955); vgl. diese Z. **148**, 147 (1955/56).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 213—216 (1956). Panjab Univ. Coll., Hoshiarpur (Indien).

[5] Singh, B., and S. Singh: Anal. chim. Acta **13**, 222 (1955); vgl. diese Z. **151**, 285 (1956).

[6] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 568—572 (1956). Panjab Univ. Coll. Hoshiarpur (Indien).

[7] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 505—508 (1956). Panjab Univ. College, Hoshiarpur (Indien).

[8] Singh, S., u. S. Singh: vgl. diese Z. **151**, 285 (1956); **155**, 116 (1957).

dung von Ferroin als Indicator zurücktitriert. — *Arbeitsweise.* Man vermischt eine abgewogene Substanzmenge mit überschüssiger $Ce(SO_4)_2$-Lösung, macht 1—2 n (bei der Bestimmung von KSCN von 4—6 n) schwefelsauer, erwärmt bei der Bestimmung von $NaNO_2$, $Na_2C_2O_4$, Hydrochinon und Brenztraubensäure auf 60° C, bei der Bestimmung von CuCl und KSCN erhitzt man 10 min höher und titriert nach dem Abkühlen das überschüssige Cersulfat wie angegeben zurück.

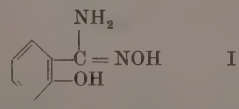
H. Pluskal

Über die Anwendung von Cer(IV)-di-(äthylendiamin)-sulfat als volumetrischem Reagens berichten B. Singh und S. Singh[1]. Zur Darstellung von Cer(IV)-di-(äthylendiamin)-sulfat, $[Ce(NH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2)_2]\,(SO_4)_2 \cdot 2\,H_2SO_4 \cdot 7\,H_2O$ löst man Cer(IV)-sulfat und Äthylendiaminhydrat im molaren Verhältnis in 2 n bzw. 4 n Schwefelsäure, mischt die Lösungen und engt ein. Die über Nacht abgeschiedenen, orange gefärbten Kristalle werden filtriert, mit absolutem Alkohol gewaschen und bei 60° C getrocknet. Die Verbindung ist auch in Lösung beliebig haltbar. — Zur Titration wird die Analysensubstanz in etwa 25 ml Wasser und 50 ml konz. Salzsäure gelöst und dann werden 5 ml 0,01 m Jodmonochloridlösung und 5 ml Chloroform zugegeben. Bei Zimmertemperatur wird mit einer Lösung von Cer(IV)-di-(äthylendiamin)-sulfat in 2 n Schwefelsäure titriert. Wenn die Chloroformschicht purpurfarben ist, wird kräftig geschüttelt und langsam weiter titriert, bis die Chloroformschicht schwach violett ist. Dann wird die Maßlösung nur noch tropfenweise unter jedesmaligem Schütteln zugegeben. Am Äquivalenzpunkt tritt durch das gebildete Jodmonochlorid ein scharfer Umschlag nach Hellgelb auf. Die Lösung soll während der Titration 5—7 n an HCl sein. – Gute Ergebnisse werden erzielt bei der *Bestimmung von KJ, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, As_2O_3, $SnCl_2$, TlCl, $K_4[Fe(CN)_6]$, Hydrazinsulfat und Hydrochinon.*

G. Denk

Nach B. Singh und S. Singh[2] ist das vorstehende Verfahren auch für die *indirekte Bestimmung von Jodat, Metaperjodat, Dichromat, Bromat, Cer(IV)-sulfat, Wasserstoffperoxyd, Bleidioxyd und Chloramin B* geeignet. Diese Stoffe oxydieren KJ zu J^+. Das überschüssige KJ reagiert in saurer Lösung mit Diäthylentetraammoniumsulfatocerat entsprechend der Gleichung: $2\,Ce^{4+} + J^- \rightarrow 2\,Ce^{3+} + J^+$. — *Arbeitsweise.* Man versetzt die unbekannte Substanz mit 5 ml Chloroform, einer bekannten Menge überschüssiger KJ-Lösung und Salzsäure bis zur Normalität 4—6 n. Dann titriert man das überschüssige Jodid mit Diäthylentetraammoniumsulfatoceratlösung unter heftigem Schütteln in der Nähe des Endpunktes bis zum Umschlag nach Blaßgelb zurück. Der Endpunkt ist sehr scharf. H. Pluskal

Salicylamidoxim als analytisches Reagens. Nach den Untersuchungen von D. Bandyopadhayay und P. Ray[3]



I

verhält sich das Reagens (I) ähnlich wie Salicylaldoxim. Im allgemeinen treten die Fällungen mit Metallionen erst bei höheren p_H-Werten auf als beim Aldoxim, weil die gebildeten Komplexe etwas weniger stabil sind. Die Stabilität der gebildeten Metallkomplexe nimmt in der Reihenfolge Pd^{++}, Cu^{++}, UO_2^{++}, Ni^{++}, Fe^{++}, Co^{++},

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 109—111 (1956).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 405—408 (1956).

[3] J. Indian chem. Soc. **33**, 21—28 (1956). Indian Assoc. Cultivation Sci., Calcutta.

Zn^{++}, Cd^{++} ab. Zink und Cadmium werden in Anwesenheit von Ammoniumchlorid nicht gefällt und bilden auch keine definierten Komplexe. Die Erfassungsgrenzen für Cu, Ni, Bi, Ti durch Fällung und für U, Fe und Ti durch Färbung sind praktisch die gleichen wie beim Aldoxim, nur für Vanadium liegt die Erfassungsgrenze mit 2 mg in 5 ml höher.

D. Bandyopadhayay und P. Ray[1] berichten im Anschluß an die vorstehende Arbeit über die *gravimetrische Bestimmung von Kupfer und Nickel sowie über deren Abtrennung von anderen Metallen*. Kupfer kann durch Fällung mit Amidoximüberschuß aus acetatgepufferter Lösung bei p_H 4,0—4,5 abgetrennt werden von Hg^{++}, Pb^{++}, Cd^{++}, Zn^{++}, Mn^{++} und Co^{++}. Die Trennung von Fe^{3+}, Sb^{3+} und Bi^{3+} gelingt auf die gleiche Weise, wenn man außerdem noch genügend Weinsäure zusetzt. *Nickel* kann *von Zink* abgetrennt werden durch Zusatz von Ammoniumchlorid und Fällung bei p_H 7,0—7,5. Die *Kupfer-Nickeltrennung* gelingt, wenn man zunächst Kupfer in Acetatpuffer bei p_H 4 fällt und im Filtrat nach Zusatz von mehr Amidoxim und Ammoniakzugabe bis auf p_H 7,0—7,5 das Nickel ausfällt. Man trocknet die Niederschläge $Me(C_7H_7O_2N_2)_2$ (Me = Cu oder Ni) bei 110° C und wägt. K. Brodersen

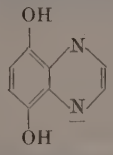
D. Bandyopadhayay[2] beschreibt eine spektrophotometrische Methode zur *Bestimmung geringer Eisenmengen* durch die rotorange Färbung, welche Fe^{III} *mit Salicylamidoxim* bei p_H 8,3—10,0 gibt. Das Reagens muß in etwa 20fach molarem Überschuß vorliegen. Die Farbintensität gehorcht von 0,28 –14 ppm dem Beerschen Gesetz. Die Empfindlichkeit beträgt 0,01 μg Fe/ml. Die Absorptionsmessung wird bei 20 –30° C mit der Wellenlänge 400 mμ ausgeführt. Der Farbkomplex hat wahrscheinlich die molare Zusammensetzung Fe^{3+}: Salicylamidoxim = 1 : 3. Da viele Ionen stören (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, BO_3^{3-} stören nicht), muß das Eisen meist zunächst abgetrennt werden. — *Ausführung*. Die Eisen(III)-salzlösung (Chlorid, Nitrat oder Sulfat) gibt man zu einem mindestens 20fachen Überschuß einer frisch bereiteten alkalischen Lösung von Salicylamidoxim, stellt p_H 9 ein und verdünnt so stark, daß die Konzentration des Eisens zwischen 0,7 und 14 ppm liegt. Anschließend mißt man die Extinktion bei 20 –30° C mit λ = 400 mμ.

Nach D. Bandyopadhayay[3] gelingt auch *die spektrophotometrische Bestimmung von Uran* auf Grund der orangegelben Färbung, die mit Salicylamidoxim (HOC_6H_4-CNH_2NOH) in alkalischer Lösung entsteht. Bei einem siebenfachen Reagensüberschuß liegt der günstigste p_H-Bereich zwischen 7,9 und 9,2. Zwischen 20 und 25° C ist die Farbintensität unabhängig von der Temperatur und gehorcht bei Konzentrationen von 7—145 ppm dem Beerschen Gesetz. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 0,12 μg/ml. Da die meisten Kationen und Anionen, außer Cl^-, NO_3^- und SO_4^{2-}, stören, muß Uran vor der Bestimmung abgetrennt werden. Die entstehende wasserlösliche Komplexverbindung aus UO_2^{2+} und Salicylamidoxim hat wahrscheinlich die molare Zusammensetzung 1 : 1. — *Ausführung*. Die reine Uranylsalzlösung (Chlorid, Nitrat oder Sulfat) versetzt man mit einem etwa 7fachen Überschuß einer frisch bereiteten 0,01 m Lösung von Salicylamidoxim in Wasser oder verdünnter Salzsäure, stellt mit Kalilauge p_H 8,5–9,0 ein und verdünnt so stark, daß der Urangehalt 12—145 ppm beträgt. Anschließend führt man die Messung in einer 0,5—2 cm-Zelle mit λ = 400 mμ durch, da bei dieser Wellenlänge die frisch bereitete Reagenslösung keine Absorption zeigt. G. Denk

[1] J. Indian chem. Soc. **33**, 65—72 (1956).
[2] J. Indian chem. Soc. **33**, 276—280 (1956).
[3] J. Indian chem. Soc. **33**, 269—275 (1956).

Über die analytische Verwendung von Azofarbstoffen der Chromotropsäure berichtet S. K. Datta[1]. Der aus Chromotropsäure und Sulfanilsäure bereitete Farbstoff „SPADNS" wird von Banerjee[2] zur spektrophotometrischen Bestimmung von Mikromengen Thorium und Zirkonium empfohlen. Auch zur maßanalytischen Bestimmung von Thorium, Zirkonium und Fluor läßt er sich verwenden. „SNADNS", „di-SNADNS" und „nitroso-SNADNS" eignen sich zur maßanalytischen Bestimmung von Thorium und Fluor[3] und „di-SNADNS" wurde mit Erfolg zur spektrophotometrischen Bestimmung von Thorium verwendet[4]. Den nach O. Ju. Magidson und M. W. Rubcov[5] aus Sulfanilamid und Chromotropsäure bereiteten Azofarbstoff empfiehlt der Verf. als Fällungsreagens zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Thorium und Zirkonium. — Farbreaktionen verschiedener Azofarbstoffe der Chromotropsäure mit Thorium(IV), Zirkonium(IV), Eisen(III) und Titan(IV) sind einer Tabelle aus der Originalarbeit zu entnehmen. K. Machner

Über Farbreaktionen von 5,8-Dihydroxychinoxalin mit Metall-Ionen berichten S. Kawai, H. Hamaguchi und M. Tatsumoto[6]. *Kupfer* gibt als einziges Metall bei p_H 3,5—5 mit dem Reagens einen blauen Niederschlag. Die Erfassungsgrenze liegt



bei 1 μg Cu/ml. Es ist eine empfindliche und sehr selektive Cu-Reaktion. Von anderen Metall-Ionen geben Ga^{3+}, In^{3+}, MoO_4^{2-}, Pb^{2+}, Tl^{3+}, V^{5+}, WO_4^{2-} Orange- bis Rotfärbung, Ag^+ und Au^{3+} Blaufärbungen, Cd^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+} und Zn^{2+} blaugefärbte Fällungen bei p_H-Werten über 5,1 und Ti^{4+} eine rotbraune Fällung. Die Fällungen haben teilweise polymere Struktur. K. Brodersen

Remissions-Photodensitometer für die Tüpfel-Analyse. C. W. Ayers[7] beschreibt die Anwendung eines Photodensitometers (Firma Joyce, Loebl & Co., Ltd.) für Remissionsmessungen an Tüpfelflecken auf Papier zur Beurteilung der Konzentration eines Stoffes in einer Probelösung. Obwohl die Konzentration eines Stoffes in einem Tüpfelfleck auch mit Durchlässigkeitsmessungen bestimmbar ist, werden hier der leichteren und sicheren Versuchsdurchführung wegen Remissionsmessungen bevorzugt. Das Kubelka-Munk-Gesetz wird kurz diskutiert. Im vorliegenden Fall wird es jedoch nicht vollständig erfüllt, da einmal die Farbflecken nicht vollständig opak sind und auch das Remissionsvermögen des Untergrundes mit in das Meßergebnis eingeht; ferner ist der Farbstoff nicht gleichmäßig über die vom Tüpfelfleck bedeckte Fläche verteilt und schließlich wird ein nicht betüpfeltes Papier als Standard verwendet. Der Zusammenhang zwischen Densitometerablesung und

[1] Naturwissenschaften **43**, 250—251 (1956). Darjeeling Government College, Darjeeling (Indien).

[2] Banerjee, G.: Sci. and Cult. **20**, 611 (1955); Naturwissenschaften **42**, 177 (1955); vgl. diese Z. **149**, 156 (1956).

[3] Datta, S. K.: diese Z. **149**, 270, 328, 333 (1956).

[4] Datta, S. K.: diese Z. **150**, 347 (1956).

[5] Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem.) (USSR) **10**, 756 (1940).

[6] Jap. Analyst **5**, 165—168 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Tokyo Univ. of Education (Japan).

[7] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1333—1349. Brit. Nylon Spinners, Ltd., Pontypool (England).

Konzentration wird deshalb experimentell gefunden. Es zeigt sich dabei, daß in gewissen Grenzen eine lineare Beziehung besteht. Für die Reproduzierbarkeit der Remissionsmessungen muß die Ausdehnung der Meßfläche immer gleich groß sein — Tüpfelfleck größer als Durchmesser des Lichtbündels — und die Farbe gleichmäßig über die Fläche verteilt sein. Letzteres ist abhängig von der gewählten Papiersorte, der Größe des zum Tüpfeln verwendeten Lösungsvolumens und der Art des Zugebens des Reagenses zur Probelösung. Alle diese Einflüsse werden eingehend untersucht und Vorschriften zur Ausführung der Messungen gegeben. Für wäßrige und andere leicht bewegliche Lösungen eignet sich besonders Papier der Sorte Whatman Nr. 3, für viscose Lösungen wird Papier Whatman Nr. 1 bevorzugt und bei Anwesenheit von starken Säuren (z. B. 98%iger Ameisensäure zum Lösen von Nylon) wird Papier Whatman Nr. 54 empfohlen. Das optimale Lösungsvolumen wird mit 5—10 μl angegeben, wobei ein Tüpfelfleck von 5—10 mm Durchmesser entsteht. Alkoholische oder acetonische Lösungen eignen sich im Hinblick auf eine kürzere Trockenzeit und auf einen gleichmäßigen Untergrund besser für die Reagentien als wäßrige. Überschüssiges Lösungsmittel wird am besten durch Abdrücken mit Filterpapier vor dem eigentlichen Trocknen in gewärmten Petri-Schalen entfernt. — Praktische Anwendungen werden für die *Bestimmung von Kupfer, Nickel und Eisen* im Konzentrationsgebiet von 0,5—5 μg in Form ihrer *Sulfide*, von *Kupfer und Nickel* mit Hilfe von *Rubeanwasserstoffsäure*, von *Mangan* mit *ammoniakalischer Silbernitratlösung*, von *Fluor-Ionen* mit der *Ausbleichung des Thorium-Amaranth-Komplexes* beschrieben. Für organische Analysen wird die *Bestimmung von Polyamiden* (zwischen 100 und 5 μg) in Mischungen mit anderen Fasern, von *Nylon* in Mischung mit Baumwolle, Wolle und Kunstseide, sowie von *Aminen und Aminosäuren* (zwischen 1 und 0,05 μval Aminostickstoff) unter Angabe der Arbeitsvorschrift aufgeführt. Die Analysenmethode ist in den meisten Fällen schneller als andere Verfahren, und die erreichbare Genauigkeit zwischen 2 und 5% unterstreicht unter Berücksichtigung der geringen noch nachweisbaren Konzentrationen die gute Verwendbarkeit.

H. Specker

Zweikammer-Glaszelle zur Elektrolyse bei kontrolliertem Potential. P. O. Kane[1] hat eine Zweikammerzelle zur Elektrolyse mit konstanter Spannung angegeben, die gegenüber der Lingane-Zelle[2] folgende Verbesserungen enthält. Die Quecksilberkathode ist mit einem Schliff im Boden des Zellgefäßes eingelassen und daher stets und unabhängig vom Rühren mit Lösung bedeckt. Das Gefäß kann aus gewöhnlichem Glas gefertigt werden, da das Diaphragma zum Anodenraum nicht fest eingeschmolzen wird. Der relativ kleine Anodenraum besteht vielmehr aus einem mittels Schliffs von oben in das Gefäß einsetzbaren Rohr, das unten mit einer Glasfritte abgeschlossen ist und die Anode (Blei, Silber oder Kupfer) mit enthält. Der innere Widerstand dieser Zelle ist geringer als bei der Lingane-Zelle. Kalomelelektrode und Stickstoffzuleitung sind gesondert in Schliffen eingesetzt. Der Rührer wird nur lose geführt, die Führung dient gleichzeitig als Gasauslaß. K. Cruse

Ein sehr kleines Thermoelement aus Eisen-Konstantan mit einem Teflonschutzrohr haben J. F. Palmer jr. und R. S. Barnes[3] gebaut. Es hat den Vorteil, daß die Wärmeableitung viel geringer ist, als bei den handelsüblichen, wodurch bei exothermen Reaktionen ein um etwa 20° C höheres Temperaturmaximum gemessen wird. Das Gerät wurde vor allem zum Messen der Polymerisationsvorgänge bei Polyestern verwendet. G. Denk

[1] Chem. and Ind. **1956**, 302. May & Baker Ltd., Dagenham, Essex (England).

[2] Lingane, J. J., C. E. Swain and M. Fields: J. Amer. chem. Soc. **65**, 1348 (1943).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 427—428 (1956). Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo.

Zum Aufstellen von Halbmikrowaagen in Industrielaboratorien haben D. G. Gage und P. Sullivan[1] einen geeigneten Tisch konstruiert, der eine sehr gute Schwingungsdämpfung besitzt. Der Rahmen und die Beine des Tisches bestehen aus Winkeleisen, die an den Verbindungen zusammengeschweißt sind. Jedes Tischbein ist mit einer Nivellierschraube versehen. Das Dämpfungsmaterial ist etwa 1,25 cm dicker, schwerer Filz, wie er allgemein beim Aufstellen von Bohrmaschinen und Drehbänken in Maschinenwerkstätten Verwendung findet. Auf dem Filz ruht eine etwa 80 kg schwere Tischplatte aus Granit. Genaue Konstruktionsangaben sind aus der Originalarbeit zu entnehmen. K. Machner

Eine einfache thermogravimetrische Waage wird von A. R. Vasudeva Murthy, D. S. Bharadwaj und R. M. Mallya[2] beschrieben. Der wesentliche Teil des Apparates ist eine Quarzfaden-Federwaage mit Längenänderungen von 8 bis 10 cm je Gramm Gewicht. Man verwendet Einwaagen von 0,1—0,3 g in Quarz- oder Platinbecher, die in dem Ofen bis auf 1000° C erhitzt werden können. Die Ablesung der Längenänderungen erfolgt mit einem beweglichen Mikroskop auf 0,002 cm genau. Als Anwendungsbeispiel ist die Kurve des Gewichtsverlustes von $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ in Abhängigkeit von der Temperatur mitgeteilt.

A. Kurtenacker

Einen Universalkolben, der bei der Analyse kleiner Mengen flüssiger, organischer, in Wasser unlöslicher Gemische (leichter als Wasser) zugleich als Pipette, Scheidetrichter, Schüttelgefäß, Verseifungs- und Esterifiziergefäß dienen kann, beschreibt E. Malý[3]. Abb. 1 zeigt den Kolben (*1*) für 0,5 ml Probenmenge. Der seitliche Glasstopfen kann gegen die ebenfalls mit Normalschliff versehene Glaskapsel (*2*) ausgetauscht werden. Die zu analysierende Probe wird in den als Pipette ausgebildeten Kolbenhals bis zur Marke eingeführt, indem man durch einen über die seitliche Öffnung gezogenen Schlauch ansaugt. Man läßt die Probe auf den Boden des Kolbens fließen oder bringt sie durch Zentrifugieren dorthin. Dann saugt man wäßrige Ausschüttelungsflüssigkeit nach, schüttelt aus und kann die wäßrige Phase durch passendes Neigen des Kolben wieder entfernen oder in die seitlich aufgesetzte Glaskapsel überführen. Wenn beim Ausschütteln kristallisierte Produkte, z. B. von Aldehyden oder Ketonen entstehen, können sie vollständig in die Glaskapsel übergeführt werden. Beim Verseifen oder Verestern dient der Kolbenhals als Rückflußkühler. Der Kolbenhals wird durch ein Loch in einer kreisförmigen Gummiplatte gesteckt (3). In einem Analysenschema wird die

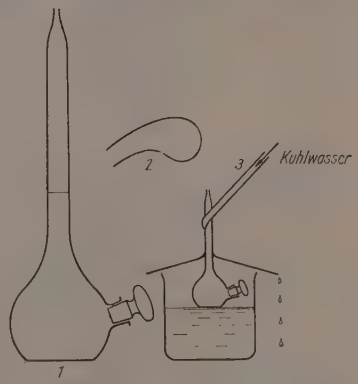


Abb. 1. Universalkolben nach Malý. *1* Kolben; *2* Glaskapsel; *3* Anordnung beim Verseifen oder Verestern

[1] Analyt. Chemistry **28**, 922—923 (1956). Naval Research Establishment Dartmouth, Nova Scotia (Canada).

[2] Chem. and Ind. **1956**, 300—301. Indian Inst. Science, Bangalore (Indien).

[3] Chem. Zvesti **10**, 246—249 (1956) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Univ. Bratislava (ČSR).

Arbeitsweise mit dem Kolben an einem synthetischen Gemisch organischer Verbindungen erläutert. Die Apparatur hat sich bei der Analyse von ätherischen Ölen, Teeren und Mineralölen bewährt. A. KURTENACKER

Eine einfache Ultramikrobürette, die man aus billigem Material selbst herstellen kann, beschrieben W. J. WINGO und W. H. JOHNSON[1]. Das zu messende Reagens kommt weder mit Schmierfett noch mit Quecksilber in Berührung. 0,06 μl können noch genau abgelesen werden. A. KURTENACKER

Eine Mikrobürette für automatische Titrationsanlagen beschreibt W. SIMON[2]. Die Bürette besteht aus einem waagrecht angebrachten Rohr mit abgewinkelter Spitze, an das ein Absperrhahn, eine Polarographencapillare sowie ein Niveaugefäß, das mit Quecksilber gefüllt ist, angeschmolzen sind (Abbildungen im Orig.). Bei Öffnen des Hahns verdrängt das zufließende Hg allmählich die Titrationsflüssigkeit, die sodann mit konstanter Geschwindigkeit aus der Bürettenspitze ausfließt. Das Volumen der ausgeflossenen Titrationslösung ist damit direkt proportional der Ausflußzeit (etwa 100 μl je Stunde). Bei der automatischen Titration werden mittels eines Schreibgerätes z. B. die zeitlichen Potentialänderungen im Elektrodengefäß aufgenommen, während man aus der Eichkurve für die Ausflußgeschwindigkeit die zugesetzte Menge Titrationslösung am Äquivalenzpunkt entnehmen kann. G. KAINZ

Ein leicht herstellbares Glasfilter für analytische Zwecke, das an Stelle der Glas- oder Porzellanfiltertiegel angewendet werden kann, beschreiben L. ERDEY und L. BUZÁS[3]. Man wickelt ein aus Glaswolle gefertigtes Band (ungefähr 60 cm lang, 2 cm breit) gleichmäßig fest um einen an einem Ende flachgedrückten Glasstab, befestigt das Ende mit Königschem Glaskitt und schiebt das Ganze fest in den verjüngten Teil eines Winklerschen Kelchtrichters (Abb. 1). Der Kitt wird durch Durchsaugen von 200 ml heißem 2 n Ammoniak gelöst, dann wird mit 200 ml heißer 2 n Salzsäure und 200 ml heißem Wasser ausgewaschen. Je fester der umwickelte Glasstab eingedrückt wird, um so dichter ist das Filter. Es können in dieser Weise den Jenaer Glasfiltern G 1—4 entsprechende Filter hergestellt werden. Die weniger dichten Filter können durch Auflegen bzw. Durchsaugen von suspendiertem Asbest gedichtet werden und so die den Filtern G 3 und 4 entsprechende Durchlässigkeit erhalten werden. Die Form des Trichters ermöglicht das Einsaugen der Flüssigkeit bzw. Niederschlages durch ein Heberrohr. Gewichtskonstanz und Trocknungsgeschwindigkeit sind sehr befriedigend. Im Aluminiumblock ist die Trocknung im Luft- oder Gasstrom in 10—20 min beendet. Ein unbrauchbar gewordener Filtereinsatz kann leicht entfernt und durch einen neuen ausgetauscht werden. J. PLANK

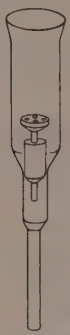


Abb. 1. Glasfilter nach ERDEY u. BUZÁS

Eine Apparatur für die Molekularfiltration, also zur Trennung kleiner von großen Molekülen, wird von C. F. HISKEY und A. N. KIVERT[4] beschrieben. Wesent-

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1215—1216 (1956). Univ. Birmingham, Ala. (USA).

[2] Helv. chim. Acta **39**, 883—888 (1956). Eidg. Techn. Hochsch. Zürich.

[3] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 443—447 (1955) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Techn. Univ. Budapest.

[4] Analyt. Chemistry **28**, 246—247 (1956). International Biochemical Corp., Brooklyn 20, N.Y. (USA).

lich daran gegenüber anderen Modellen ist, daß die aus Cellulose bestehende Filtermembran sehr lang und zylindrisch ist. Sie ist von einem biegsamen Band und einem Nylonsack umgeben. Die Apparatur, die von der Firma Manostat Corp., 20—26 North Moore St., New York 13, bezogen werden kann, ermöglicht hohe Filtrationsgeschwindigkeiten, z. B. bei einem Druck von etwa 7 kg/cm² 500 ml/Std.

G. Denk

Neue Extraktionsgeräte zur Extraktionstrennung in der anorganischen Analyse werden von H. Malissa und H. Brockmann[1] beschrieben. Die Geräte gestatten das Extrahieren von Lösungen sowohl mit spezifisch schweren als auch leichteren

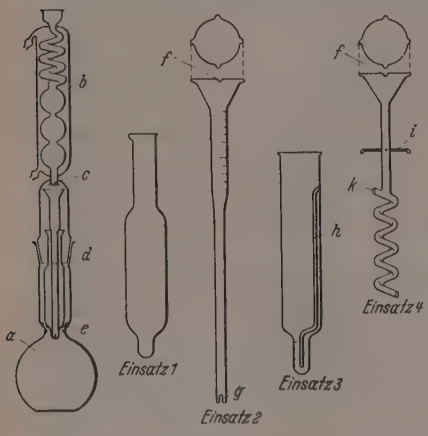


Abb. 2

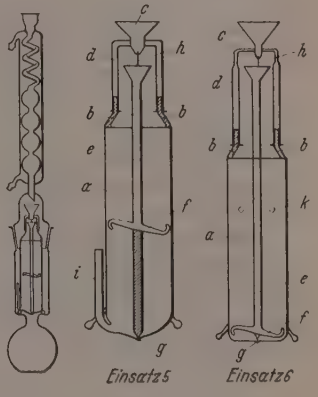


Abb. 3

Abb. 2. Extraktionsapparatur für kleine Substanzmengen. Einsatz 1: Extraktionsgefäß für spezifisch leichte Lösungsmittel; Einsatz 2: dazugehöriger Trichter; Einsatz 3: Extraktionsgefäß für spezifisch schwere Lösungsmittel; Einsatz 4: dazugehöriger Trichter. *a* Rund- oder Erlenmeyer-Kolben, *b* Kühleroberteil, *c* Verteilerkrone, *d* Schliff, *e* Einschnürungen, *f* Vorsprünge, *g* Schlitze, *h* Überlaufrohr, *i* Stützen, *k* Ansaugöffnung

Abb. 3. Extraktionsapparatur für größere Substanzmengen. Einsatz 5: Extraktionsgefäß für spezifisch schwere Lösungsmittel; Einsatz 6: Extraktionsgefäß für spezifisch leichte Lösungsmittel. *a* Extraktionsgefäß, *b* Glasstäbe, *c* Sammeltrichter, *d* Trägeraufsatz, *e* Einsatztrichter, *f* Capillarflügel mit Auslauföffnungen, *g* Platindraht, *h* Glasstab, *i* Überlaufrohr, *k* Überlauföffnungen

Extraktionsmitteln. Sie sind für Mengen von 2—100 ml geeignet. Zu Abb. 2: Bei der Extraktionsapparatur für kleine Substanzmengen (Abb. 2) hat der Kolben am Übergang zum Kolbenhals mehrere Einschnürungen, die dazu dienen, einerseits die verschiedenen Einsätze zu tragen, andererseits die im Kolben entwickelten Dämpfe in den Kolbenhalsraum hindurchtreten zu lassen. Die Einsatztrichter werden mit an ihren oberen Randkanten vorgesehenen Vorsprüngen an der Wand der unteren Kühlerausbauchung gehalten. Der Rückflußkühler ist als Schlangen- und Kugelkühler ausgebildet und paßt sich den Kondensationsbedingungen der verschiedenen Extraktionsmittel an. Die Länge des Trichterrohres (Einsatz 2) ist so gewählt, daß der Druck der Extraktionsmittelsäule ausreicht, um einzelne Tropfen durch die Schlitze in die Lösung zu drücken. Einsatz 4 ruht mit drei Stützen auf

[1] Chemie-Ing.-Techn. **28**, 290—292 (1956). Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf.

dem oberen Rand des Extraktionsgefäßes. Er besitzt eine Rohrschlange, die eine Ansaugöffnung hat. Dadurch wird eine gute Durchwirbelung der Lösung und ein Umlaufen des zu extrahierenden Gutes erzielt. Bei Extraktionen mit spezifisch schwereren Extraktionsmitteln wird das Gefäß mit etwa 2—4 ml des Extraktionsmittels beschickt, bevor die zu extrahierende Lösung eingebracht wird. — An Stelle der fest angeordneten Einsatztrichter werden zur Extraktion größerer Substanzmengen (Abb. 3, S. 123) Einsätze mit einem um ihre Längsachse drehbaren Trichter verwendet. Beide Gefäße haben am oberen Ende 2 Glasstäbe, die als Stütze für einen Aufsatz dienen, der den Sammeltrichter trägt. Die Einsatztrichter sind mit Capillarflügeln versehen, deren Öffnungen so ausgebildet sind, daß das Extraktionsmittel in einem feinen Strahl austritt, wodurch der Trichter in rotierende Bewegung versetzt wird. Sie sind am unteren Ende auf einem Platinstift, am oberen Ende mit Hilfe eines Glasstabes, der sich in der Einlauföffnung des Sammeltrichters befindet, drehbeweglich gelagert. Bei Extraktionen mit spezifisch schwereren Lösungsmitteln wird vor dem Eingießen der zu extrahierenden Lösung das Gefäß (Einsatz 5) bis zum unteren Ende des Überlaufrohres mit Extraktionsmittel gefüllt, so daß keine Verluste an zu extrahierender Lösung auftreten. Die Arbeitsweise mit den Extraktionsapparaturen wird im Original am Beispiel der *Bestimmung von Aluminium und Titan* in Reineisen beschrieben, wobei zunächst das Eisen als Chlorid mit Äther, dann weitere Metalle (Cu, Ni, Co usw.) als Dithiocarbaminate mit Chloroform extrahiert werden. K. Machner

Eine einfache Apparatur zur Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes organischer Substanzen beschreiben W. S. Owen und W. M. Reid[1]. Statt der üblichen Badflüssigkeiten wird ein durch einen Mikrobrenner beheizter Aluminiumblock (⌀ 5 × 5 cm) verwendet, der zur Aufnahme eines Reagensglases eine vertikale 1 × 3,75 cm-Bohrung enthält und zur Beobachtung des Schmelz- bzw. Siedeverhaltens horizontal (⌀ 1.25 cm), durchbohrt ist. Die Beschreibung weiterer Einzelheiten sei der Originalarbeit entnommen. K. Gassner

II. Analyse anorganischer Stoffe

Zur Analyse von schwerem Wasser modifiziert I. P. Grageroy[2] das Schwimmerverfahren von G. S. Gilfillan und I. M. Polanyi[3]. Die Mängel dieses Verfahrens werden dadurch beseitigt, daß ein nichtelastischer Schwimmer verwendet wird und daß das Steigen oder Fallen des Pyknometers durch Änderungen der Temperatur, nicht des Drucks angestrebt wird. Die Anfertigung des Schwimmers aus 0,1 mm dicken Glascapillaren (Durchmesser $1\frac{1}{2}$ 2 mm, zweiteilig mit dünner Glasverbindung und Einfüllöffnung [0,03 0,05 mm]) sowie das Reinigen, Aufbewahren, Transportieren, Füllen, Leeren und Eichen des Mikroschwimmers, ferner das Reinigen der Wasserproben für die Analyse werden eingehend beschrieben. Die Berechnung des Gehalts an Deuterium oder schwerem Sauerstoff erfolgt sodann aus den Werten für die Dichte des Prüfwassers bei mehreren Temperaturen unterhalb und oberhalb der Meßtemperatur; die Temperaturen wurden bis auf 0,001 0,002°C genau gemessen, die Dichten 6stellig. Der Gehalt an schwerem Element kann auf 2% genau bei einer Analysendauer (einschließlich der Reinigung des Wassers) von $1\frac{1}{2}$ 2 Std und einer Einwaage von 0,03—0,05 g Wasser bestimmt werden. A. v. Wilpert

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1373 1376. Techn. College, Coventry (England).

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 264 268 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. der Wiss. der ukrain. SSR, Pisarževski-Inst. für physikal. Chemie.

[3] Z. physik. Chem. **166**, 254 (1933); vgl. diese Z. **99**, 44 (1934).

Über die Bestimmung des Ammonium-Ions durch konduktometrische Titration mit Alkalilauge stellte G. B. Pasovskaja[1] Untersuchungen an. Die geringste titrierbare Menge betrug 0,54 mg NH_4^+ (als Ammoniumsulfat) in 50 ml Lösung. K, Na, Nitrat, Sulfat, Chlorid stören die Bestimmung von 36 mg NH_4^+ in Mengen von wenigen Zehntel Grammen nicht, größere Mengen bringen den Kurvenwinkel zum Verschwinden (die brauchbare Titrationskurve besteht aus 2 sich im Minimum schneidenden Geraden). Das Ion SiO_3^{2-} wirkt schon in kleinen Konzentrationen störend. Carbonate und Hydrogencarbonate sind mit Salzsäure zu neutralisieren, die Lösung ist zwecks Entfernung von CO_2 2 min zu kochen. Die Ionen Ca, Mg, Fe und Al sind durch Zusatz von etwas festem NaF auszufällen bzw. im Falle von Fe^{III} in löslichen Komplex überzuführen. Die Niederschläge stören den Titrationsendpunkt nicht. Der Eisenkomplex wird bei Zusatz von NaOH-Lösung zersetzt, $Fe(OH)_3$ fällt aus und die Titrationskurve steigt an, erst der nachfolgende abfallende Ast gibt die für die Titration des NH_4^+ benötigte Menge NaOH an. Fe^{2+} verhält sich ähnlich. Mit den erwähnten Einschränkungen kann Ammonium befriedigend konduktometrisch in Gegenwart fremder Salze titriert werden. A. v. Wilpert

Kupfer. Im Rahmen von Untersuchungen über die analytische Anwendung von Benzidinsulfonsäuren[2] beschreiben F. Buscarós und F. Nieto[3] einen *Mikronachweis von Kupfer mit o-Benzidinmonosulfonsäure.* Bei Gegenwart von Alkalirhodanid entsteht je nach der Konzentration an Cu^{2+}-Ionen ein blauer flockiger Niederschlag oder eine blaue Färbung. Die Empfindlichkeit beträgt 1/500000. Der Niederschlag ist in Ammoniak und Mineralsäuren löslich. Da die Reaktion nur von der o-Benzidinmonosulfonsäure gegeben wird, kann sie auch dazu dienen, um diese Säure von den *o,o'- und m,m'-Benzidindisulfonsäuren* zu unterscheiden. — *Ausführung des Kupfernachweises.* Man versetzt 2 Tropfen der Probelösung, die so stark verdünnt sein muß, daß mit Rhodanid keine Fällung erfolgt, mit 3 Tropfen einer 1 n KSCN-Lösung und 1 Tropfen der Reagenslösung. — Zur Darstellung der Reagenslösung fügt man zu 15 g o-Benzidinmonosulfonsäure tropfenweise 5—7 ml Ammoniak und dann 400 ml Wasser. Ist der p_H-Wert der Lösung größer als 7, so gibt man noch 1—2 g festes Reagens hinzu, verdünnt dann auf 1000 ml und filtriert.

Zur potentiometrischen Bestimmung kleiner Kupfermengen kann nach V. W. Meloche und L. Kalbus[4] die Titration mit Dithiooxamid (Rubeanwasserstoff) in schwach saurer Lösung bei Gegenwart von Natriumfluorid dienen, wobei Silber als Indicatorelektrode dient. Bei Mengen von 1—40 ppm Kupfer ist der Fehler $< 1{,}5\%$. 1000 ppm Fe^{3+}, 400 ppm Co oder Ni, ferner Rh, Mg, Al, Tl, Bi stören nicht. — Mit einer Glaselektrode können auch 1—50 ppm *Silber-* oder 5—35 ppm *Quecksilber(II)-*salze titriert werden. In Mischungen von Ag- und Cu-Salzen erhält man 2 Knickpunkte auf der Titrationskurve. Durch Komplexonzusatz kann Cu maskiert und Ag allein bestimmt werden. — *Ausführung der Cu-Bestimmung.* Die Probelösung versetzt man mit 1 g Kaliumhydrogenphthalat und 0,5 g NaF, verdünnt mit Leitfähigkeitswasser auf 100 ml und gibt die gegen eine Kupfersalzlösung eingestellte Maßlösung (161,6 mg Dithiooxamid in 1000 ml Leitfähigkeitswasser) langsam unter mechanischem Rühren hinzu. Das Potential, welches sich zwischen einer Silber- und Kalomelelektrode einstellt, liest man stets 1 min nach der Reagenszugabe ab. In

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 237—240 (1956) [Russisch]. Turkmen. Mediz. Inst., Lehrstuhl für medizin. Chemie.

[2] Buscarós, F., u. F. Nieto: An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B **50**, 447, 455 (1954).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 401—404 (1956). Univ. Barcelona (Spanien).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 1047—1049 (1956). Univ. Madison, Wis. (USA).

der Nähe des Endpunktes fügt man die Lösung nur noch in 0,1 ml-Portionen hinzu. — Die Silberelektrode wird mit KCN-Lösung und Wasser gereinigt. G. Denk

Nach S. I. Gusev und V. I. Kumov[1] kann der früher[2] zur Magnesiumbestimmung als Fällungsreagens vorgeschlagene *β-Oxy-α-naphthaldehyd* $C_{10}H_8\langle^{CHO}_{OH}$ auch *zur gravimetrischen Halbmikrobestimmung von Kupfer* dienen. 3wertige Elemente, Mn usw. werden mit Tartrat in Lösung gehalten. Nickel und andere 2wertige Metalle müssen vor der Cu-Bestimmung entfernt werden. Beim Fällen einer reinen Kupfernitratlösung (in Ammoniak) mit einer 2%igen alkoholischen Lösung von β-Oxynaphthaldehyd (1½—2 ml je Milliliter Prüflösung, die 50% Alkohol enthalten soll) wird ein graugrüner kristalliner Niederschlag ($C_{22}H_{14}O_4Cu$) erhalten, der filtriert, gewaschen und getrocknet (115—120°C) beim Umrechnen auf Cu mit dem Faktor 0,1566 den Cu-Gehalt sehr befriedigend ergibt (0—5% Fehlbetrag bei 2—4 mg angewandter Cu-Menge). — *Cu-Bestimmung in Messing.* Man löst 0,1 g Legierung (1,5% Pb) in konz. Salpetersäure, fällt mit NH_3, füllt auf 100 ml auf und filtriert. 5 ml des Filtrats werden mit 3 ml Äthanol, 1 ml 25%igem Ammoniak und (zum Sieden erhitzt) mit 6 ml 2%iger, alkoholischer warmer Lösung von β-Oxynaphthaldehyd versetzt. Der nach 2—3 min ausfallende krist. Niederschlag wird nach 25—30 min durch Glastiegel Nr. 2 filtriert, 3mal mit Wasser nachgewaschen und bei 115—120°C getrocknet. — Enthält die Legierung Al, Fe^{3+} oder Cr, so löst man 0,1 g Probe in Salpetersäure, füllt auf 100 ml auf und versetzt 10 ml davon mit 0,5 ml 10%iger Weinsäurelösung, 3 ml 25%igem NH_3, 5 ml Alkohol und (nach Erhitzen zum Sieden) ~ 15 ml 2%iger Reagenslösung. Man erhitzt bis zum Ausfallen des Niederschlages und verfährt weiter wie oben. Nickel muß vor der Cu-Bestimmung mit Dimethylglyoxim entfernt werden. — Das Verfahren kann auch zur Cu-Bestimmung in Malachit oder in Cu-haltigem Sandstein dienen.

V. T. Čuiko und A. U. Mamenko[3] beschreiben *Konzentrierungsverfahren für Kupferspuren unter Anwendung organischer Reagentien.* Man fällt einen Teil der Hauptkomponente der Mischung oder einen Teil eines besonders zugefügten Metalls mit einem organischen Reagens und schüttelt den Niederschlag in ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel aus. Der in der wäßrigen Lösung verbleibende Teil des zugesetzten Metalls verhindert die Fällung oder Extraktion der Hauptbestandteile der Mischung. Es gelingt auf diese Art Kupfermengen bis herab zu 10 μg in Blei-, Cadmium-, Nickel- oder Kobaltsalzen zu bestimmen. — *Zur Konzentrierung von Kupfer neben Bleisalzen* versetzt man z. B. 8 ml 0,1 m $Pb(NO_3)_2$-Lösung, die 10—80 μg Cu enthält, mit 1 ml 2 m Natriumacetat- und 0,5 ml 0,15 m Oxinlösung. Bis herab zu 30 μg Cu enthält der zentrifugierte Niederschlag das gesamte Kupfer, zur Erfassung der kleineren Mengen schüttelt man mit Chloroform aus. — *Cu-Bestimmung in Cadmium- oder Bleisalzen.* Man versetzt 3—20 ml der $Cd(NO_3)_2$- oder $Pb(NO_3)_2$-Lösung mit 1 ml 1 n Salpetersäure und 2 ml 0,1%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung und schüttelt mit 2 × 2 ml Chloroform aus. Kleine Mengen Fe (bis 0,05 mg neben Cd, 0,1 mg neben Pb), Bi (0,1 mg), Ni (1 mg), Co (1 mg) stören nicht, größere Mengen stören. 0,0001% Cu kann noch erfaßt werden. — *Cu-Bestimmung in Nickel- und Kobaltsalzen.* Man versetzt die Prüflösung mit 10 ml 1 m $Pb(NO_3)_2$-Lösung, 1 ml 1 n Salpetersäure und 4 ml 0,1%iger

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 303—306 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Inst. Molotov.

[2] Gusev, S. I., V. I. Kumov und A. M. Stroganova: Ž. anal. Chim. **10**, 350 (1955) [Russisch]; vgl. diese Z. **152**, 278 (1956).

[3] Ž. anal. Chim. **11**, 332—336 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pädagog. Inst. Tscherkassy.

Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung, schüttelt mit 2×2 ml Chloroform aus und colorimetriert die Chloroformphase. Die Vergleichslösungen haben immer angenähert die gleiche Zusammensetzung wie die Prüflösungen. A. v. WILPERT

Beryllium. J. C. WHITE, A. S. MEYER jr. und D. L. MANNING[1] beschreiben eine Methode der *Bestimmung mit p-Nitrobenzolazo-orcin*, die die Vorteile der Differential-Spektralphotometrie ausnutzt. Bei der Differentialmethode[2] wird der Nullpunkt der Absorptionsskala mit einer absorbierenden Bezugslösung an Stelle einer Blindlösung festgelegt und die zu untersuchende höher konzentrierte Lösung gegen diesen Nullpunkt in üblicher Weise gemessen. Zur Nullpunktseinstellung erhält man das erforderliche Licht durch größere Spaltbreiten. Für Systeme, die bei vergrößertem Spalt dem BEERschen Gesetz gehorchen, sind die gemessenen Extinktionen der Konzentrationsdifferenz von Bestimmungslösung und Nullpunktsstandard (Bezugslösung) direkt proportional. p-Nitrobenzolazo-orcin gibt in alkalischem Medium mit Beryllium einen roten Farblack. Optimale Alkalität wird mittels eines Borat-Citratpuffers eingestellt. Das Reagens ist für Beryllium nahezu spezifisch. Störend wirken Magnesium und in weit geringerem Maße Zink. Uran und Aluminium rufen in 5fachem Überschuß einen Fehler von höchstens 2% hervor. Durch einfache Korrektur können auch Störungen durch größere Mengen dieser Elemente eliminiert werden. Viele Metalle, die im alkalischen Medium gefällt werden und somit stören, können mittels Citrat oder Komplexon in Lösung gehalten werden. Auch erhebliche Mengen Fluorid stören kaum. Das bedeutet, daß der Farblack stabiler als der Berylliumfluoridkomplex ist. Der Farblack besitzt ein breites Maximum von 505 515 mμ, gemessen wird bei 510 mμ. Maximale Farbintensität ist nach 10 min erreicht und bleibt mehrere Stunden konstant. Die Varianz der Methode ist kleiner als 1% für Doppelbestimmungen, so daß sie wegen der Einfachheit und Schnelligkeit den gravimetrischen und volumetrischen Methoden vorzuziehen ist. — *Reagentien.* 1. p-Nitrobenzolazo-orcinlösung: 0,025%ige (W/V)-Lösung in 0,1 n natronalkalischer Lösung; in dunkler Flasche aufbewahren. 2. Pufferlösung, p_H 12,7 ± 0,1: 178 g Natriumcitrat-dihydrat, 92 g Natriumboratdecahydrat und 143 g Natriumhydroxyd in Wasser lösen und auf 1 l auffüllen. 3. 2 n Natriumhydroxyd. 4. Berylliumstandardlösung: 0,100 mg Be/ml in 2 n Schwefelsäure. — *Bestimmung.* Von der Berylliumstandardlösung entnimmt man aliquote Anteile, 1,0, 1,1, 1,2 und 1,4 mg Be, und stellt ihren p_H-Wert mit 2 n Natronlauge auf 5—6 ein. In 100 ml-Kolben fügt man zu diesen Lösungen 10 ml Puffer und 20 ml Farbreagens zu und füllt mit Wasser zur Marke auf. Nach wenigstens 10 min mißt man die Extinktion jeder Lösung bei 510 mμ in 1 cm-Küvetten gegen die als Bezugslösung dienende Lösung mit 1 mg Be in der oben beschriebenen Weise. Lineare Beziehung zwischen Absorption und Konzentration besteht im Bereich 1,1—1,6 mg Beryllium/100 ml. Auf Grund der linearen Beziehung kann die Auswertung auch rechnerisch erfolgen. H. SPECKER

Um Beryllium neben Cu Fe^{III}, Zn, Ni, Mn und Ti zu bestimmen, schlägt T. AKIYAMA[3] aus der mit Essigsäure + Ammoniumacetat schwach angesäuerten Lösung diese Metalle als Oxinate nieder, fällt im Filtrat davon Beryllium als Hydroxyd und verglüht dieses zu BeO. — Berylliummineralien oder andere schwer lösliche Substanzen, die Be enthalten, werden durch Schmelzen mit KOH, Na_2CO_3 und KNO_3 aufgeschlossen. Die erkaltete Schmelze wird mit 80%iger Schwefelsäure aufgenommen und die ausgeschiedene Kieselsäure abfiltriert. Das

[1] Analyt. Chemistry **28**, 956—959 (1956). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

[2] Vgl. u. a. diese Z. **149**, 129 (1956), wo frühere Literatur angegeben ist.

[3] Jap. Analyst **5**, 212—216 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. ref.) Univ. Kyoto (Japan).

Filtrat wird mit Natronlauge neutralisiert und mit einer Pufferlösung, die 2 n an Essigsäure und 2 n an Ammoniumacetat ist, angesäuert. Dann werden mit Schwefelwasserstoff FeS und NiS gefällt und im Filtrat mit NH_4NO_2 die Hydroxyde von Aluminium und Beryllium abgeschieden, wobei Ca und Mg gelöst bleiben. Durch Ausschütteln mit Äther-Salzsäure wird das Aluminium abgetrennt, der noch verbliebene Rest von Al und Fe als Oxinat gefällt und dann im Filtrat das Beryllium als Hydroxyd abgeschieden und zum Oxyd verglüht. G. Denk

Magnesium. V. I. Kuznecov[1] untersucht eine kleine Auswahl neuerer stickstoffhaltiger *Farbstoffe, die mit Magnesiumhydroxyd Adsorptionsfarbreaktionen* bilden. Die Reaktionen entstehen bei Fällung des $Mg(OH)_2$ in Gegenwart der gefärbten Reagentien. Sie gehören zu den Farbreaktionen in festem Zustand. Bei der Mitfällung erfolgt eine Farbvertiefung, daher empfehlen sich blauviolette Farbstoffe für die Colorimetrie. Ein Zusammenhang zwischen dieser Farbveränderung und der Strukturformel der chemischen Verbindung läßt sich nur schwer auffinden. Die Adsorptionsfähigkeit von $Mg(OH)_2$ weist Alterungserscheinungen auf, so daß besonders bei Farbstoffen mit geringem Molgewicht manche Farbstoffe bereits wenige Minuten nach der Fällung sich vom Hydroxyd wieder ablösen. Dieses Loslösen kann je nach der Art der Schutzkolloide durch Zusatz von Bleihydroxyd in Form alkalischer Plumbitlösung zur Magnesiumsalzlösung wirksam verhindert werden. Man fügt zur Magnesiumsalzlösung ein wenig Bleisalz, darauf den Farbstoff und macht die Lösung alkalisch. A. v. Wilpert

Trennung von Magnesium, Aluminium, Chrom, Mangan, Eisen, Nickel und Kupfer nach dem Ionenaustauschverfahren. D. I. Rjabčikov und V. F. Osipova[2] beschreiben die Trennung von 2—3 der obengenannten Elemente durch den Kationenaustauscher „KU-2" (ein synthetisches Harz). — *Kupfer und Aluminium.* Cu wird durch Zusatz von Na-Thiosulfat in den stabilen Komplex $[Cu(S_2O_3)_2]^{3-}$ übergeführt; beim Hindurchlassen der Lösung durch die Säule, die den Austauscher in der Na-Form enthält (gewonnen durch Hindurchleiten von 5%iger Natronlauge und Waschen mit destilliertem Wasser), werden die Al-Ionen zurückgehalten, während das Cu passiert. Wird jedoch die Prüflösung mit NH_3 und NaOH versetzt, so hält die Na-Form des Kationits das Cu-Ammoniakat zurück, während das Aluminat passiert. Im Beisein von *Magnesium* trennt man am besten mit Thiosulfat: Cu passiert, dann wird mit 5%iger NaOH-Lösung das Aluminat extrahiert, zum Schluß Mg mit 4 n Salzsäure herausgewaschen. — *Chrom und Eisen.* Man setzt NH_4SCN hinzu; das Fe-Rhodanid wird vom Kationit zurückgehalten, während Cr-Rhodanid passiert, wonach Fe mit 4 n Salzsäure extrahiert wird. Versetzt man jedoch die Prüflösung mit $Na_4P_2O_7$, so passiert Cr während der Fe-Pyrophosphatkomplex zurückgehalten wird. — *Mangan und Eisen.* Man setzt $Na_4P_2O_7$ hinzu: Fe passiert, Mn wird mit 10%iger Schwefelsäure herausgelöst. — *Chrom und Mangan.* Die Trennung kann wie bei Fe-Cr durch Rhodanid erfolgen oder durch Pyrophosphat: in beiden Fällen passiert Cr. Soll auch *Eisen* getrennt werden, so wird $Na_4P_2O_7$ zugesetzt: das bei p_H 1 stabile Fe-Pyrophosphat passiert, Cr wird durch Rhodanid vom Kationit abgelöst, anschließend Mn mit H_2SO_4. *Chrom und Nickel.* Der Cr-Rhodanidkomplex passiert, Ni wird mit 4 n Salzsäure herausgelöst. — Am Schluß werden genaue Vorschriften zur Bestimmung von *Chrom* in Ferrochrom und *Eisen* in Ferromangan gegeben. — Nach Durchführung der chromatographischen Trennung werden die einzelnen Elemente nach den üblichen Verfahren bestimmt. A. v. Wilpert

[1] Ž. anal. Chim. 11, 81—88 (1956) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.
[2] Ž. anal. Chim. 11, 278—285 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. der Wiss. der UdSSR, Vernadsky-Inst., Moskau.

Calcium. *Als Indicator für die komplexometrische Titration von Calcium bei Gegenwart von Magnesium* verwenden H. Diehl und J. L. Ellingboe[1] „*Calcein*", das sie durch Kondensation von Iminodiessigsäure mit Fluorescein erzeugen. In stark alkalischer Lösung ist der Indicator braun, sein Ca-Komplex gelbgrün. Magnesium bildet keinen Komplex. Zur Bestimmung von Calcium und Magnesium nebeneinander kann man zuerst die Summe von beiden unter Verwendung von Eriochromschwarz *T* als Indicator mit ÄDTA-Lösung titrieren und nach Einstellung eines p_H-Wertes > 12 das Calcium allein unter starkem Rühren bei Gegenwart von Calcein als Indicator bis zum Umschlag nach Braun. Dabei liegt Mg als Hydroxyd vor und stört die Titration auch in 20–30fachem Überschuß nicht; auch 2–3 g Na stören nicht. Sr und Ba werden gleichzeitig mit Ca titriert. Cu und Fe stören, können aber leicht durch Cyanid maskiert werden. Als Anionen können Chlorid, Nitrat, Acetat und Sulfat zugegen sein. — *Bestimmung von Calcium in Wasser.* 50 ml Wasser werden mit 1—2 Tropfen Indicatorlösung (2 g in 25 ml 1 m Natronlauge gelöst, auf 100 ml mit Wasser verdünnt) oder etwa 0,07 g einer Mischung von 1 g Indicator + 10 g Aktivkohle + 100 g KCl und 5 ml 1 m Natronlauge, die 1 g KCN je 100 ml enthält, versetzt und mit 0,02 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag der Farbe von Gelbgrün nach Braun unter heftigem Rühren titriert. — *Bestimmung von Calcium in Kalkstein.* 0,3 g Substanz werden einmal mit 20 ml Salzsäure (1:1) und einmal mit 5 ml Salzsäure (1:10) eingedampft und nach dem Auflösen in 100—200 ml Wasser wie oben titriert. — *Darstellung des Indicators.* 100 g Fluorescein, 300 ml Äthylalkohol, 150 ml Wasser und 90 ml 30%ige Natriumhydroxydlösung werden vermischt und unter Rühren zu einer Lösung von 87 g Iminodiessigsäure + 105 ml 30%iger NaOH-Lösung + 120 ml Wasser hinzugefügt. Man kühlt auf 10° C und versetzt tropfenweise unter starkem Rühren mit 74 ml 37%igem Formaldehyd. Dann erhitzt man unter ständigem Rühren 6—7 Std auf 60—70° C und verdünnt nach dem Abkühlen auf 3 Liter. Durch Salzsäure (1:1) fällt man den Indicator dann als freie Säure, filtriert, wäscht mit Wasser, löst in 3 Litern Wasser bei Gegenwart von 120 g Natriumacetat und fällt und filtriert wie vorher. Zur Reinigung rührt man die Fällung 2mal mit 2 Litern Alkohol 1 Std, filtriert und trocknet im Vakuum. Hildegard Pluskal

Über ein gravimetrisches und ein spektrophotometrisches Verfahren der Calciumbestimmung mit Loretin berichten J. Gillis, J. van der Stock und J. Hoste[2]. Loretin (7-Jodo-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure) fällt Calcium im p_H-Bereich 3,7 bis 5,9 quantitativ als $Ca(C_9H_4NJOHSO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$, wenn mindestens 100 mg Ca/l vorhanden sind und ein mindestens 10facher Überschuß des Fällungsmittels angewendet wird. Von den untersuchten Begleitelementen stören Pb, Mn und As bei einer Konzentration von 10^{-3} stark, während der Fehler bei K und Mg in der gleichen Konzentration eben noch tragbar ist. Citrat, Tartrat, Sulfat, Perchlorat stören wenig. Der Calciumloretinatniederschlag behält seine Zusammensetzung beim Erhitzen bis 130° C, der Umrechnungsfaktor auf Ca ist 0,050367. Die spektrophotometrische Ca-Bestimmung beruht auf der Umsetzung des Calciumloretinats mit einer überschüssigen Eisen(III)-lösung und Messung der entstehenden roten Färbung des Eisen(III)-komplexes im Absorptionsmaximum bei 625 mμ. Der optimale p_H-Wert der Lösung ist p_H 3,4. Es sind nur geringe Schwankungen der Säurekonzentration zulässig. — *Ausführung. Gravimetrische Halbmikrobestimmung.* Man versetzt 20 ml der neutralen Lösung, die 5—50 mg Ca enthält, mit 1,5 ml Eisessig und 25 ml Lithiumloretinatlösung (filtrierte Lösung von 7 g umkrist. Loretin in 100 ml 0,25 m Lithiumcarbonatlösung). Man läßt den Niederschlag 4 Std absitzen,

[1] Analyt. Chemistry **28**, 882—884 (1956). State College, Ames, Iowa (USA).
[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 760—769. Univ. Gent (Belgien).

filtriert in einen Filtertiegel, wäscht 2 mal mit 2 ml Alkohol und 2 mal mit 2 ml Aceton, trocknet 30 min bei 105° C und wägt. Der mittlere Fehler beträgt 0,35%. — *Zur gravimetrischen Mikrobestimmung* verwendet man 1 ml der zu untersuchenden Lösung mit wenigstens 0,2 mg Ca, 1 Tropfen 10%iger Essigsäure und 1 ml Reagenslösung. Gewaschen wird 1 mal mit 1 ml Alkohol und 2 mal mit 1 ml Aceton. Die Resultate sind auf 0,45% genau. — *Spektrophotometrische Bestimmung.* 1 ml der Ca-haltigen Lösung (20—200 μg Ca) wird mit 1 Tropfen 10%iger Essigsäure und 2 ml Reagenslösung versetzt und je nach Ca-Gehalt 2—6 Std stehengelassen. Man filtriert mittels Jenaer Filterstäbchen G 3, wäscht 1 mal mit 1 ml Alkohol und 1 mal mit 1 ml Aceton, fügt 10 ml Eisen(III)-lösung zu (0,1718 g Eisen(III)-alaunlösung in 1 Liter 0,01 n Salzsäure) und rührt mit dem Filterstäbchen solange um, bis der Calciumkomplex in Lösung gegangen ist. Die Messung erfolgt in 10 mm-Küvette gegen einen Blindansatz. Die Eichkurve wird mit Ca-Testlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt; sie erfüllt für die angegebenen Konzentrationen das Lambert-Beersche Gesetz. H. Pohl

Über die Fällbarkeit des Strontiumoxalats stellte M. P. Babkin[1] Versuche an. Äquivalente Mengen Ammoniumoxalat und Strontiumnitrat (50 ml 0,01 n Ammoniumoxalatlösung + 25 ml 0,02 n $Sr(NO_3)_2$-Lösung wurden im Beisein bestimmter Mengen KNO_3, KCl oder NH_4-Acetat gemischt. Die Niederschläge wurden nach 2 Tagen filtriert, gewaschen (25 ml Wasser), dann in Schwefelsäure gelöst und mit 0,01 n $KMnO_4$-Lösung titriert. Setzt man die Fällbarkeit des Sr-Oxalats in einer Kontrollprobe ohne fremde Zusätze gleich 100%, so sinkt sie in molaren Lösungen von KNO_3 auf 42,2, von KCl auf 45,2, von $NH_4 \cdot C_2H_3O_2$ auf 7,8%. Die Löslichkeit des Sr-Oxalates steigt somit auf das 6,4-, 5,4- bzw. 9fache. Aus 0,6 m KCl-Lösung fallen 86—89% des Sr-Oxalats aus, wenn ein 100%iger Überschuß von NH_4-Oxalat zur Fällung angewandt wird; bei 200%igem Überschuß fällt das Doppelsalz $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot 2{,}5\ SrC_2O_4$, ein schwerer krist. Niederschlag aus. Die Löslichkeit von Strontiumoxalat im destillierten Wasser wurde zu $2{,}86 \cdot 10^{-4}$ mol/l bestimmt.
A. v. Wilpert

Cadmium. N. S. Schub[2] empfiehlt *zum direkten Nachweis des Cadmiums in einer Analysenprobe* folgende Arbeitsweise. Zu etwa 3 ml Prüflösung, die außer Arsen alle Kationen der 3.—5. analytischen Gruppen enthalten kann, werden je 0,1—0,2 g KCl, K_2SO_4 und KNO_3 sowie etwa 0,5 g Eisenpulver zugegeben. Man kocht etwa 1 min, filtriert heiß, fügt zu 2 ml des Filtrats 2 ml n Salzsäure und 2 ml frischgesättigtes Schwefelwasserstoffwasser hinzu. An dem gelben Niederschlag von CdS können noch 100 μg Cd bei einer Grenzverdünnung 1 : 20000 erkannt werden. Die zugemischten K-Salze dienen der Ausfällung von Ag, Pb sowie von Sn (das in Gegenwart von Nitraten durch Eisen vollständig in metallischer Form gefällt wird). Cd selbst wird durch Fe nicht gefällt.

A. I. Kostromin und M. I. Aparševa[3] verwenden *das amperometrische Titrationsverfahren mit Anthranilat* zur Bestimmung des Cadmiums neben Kupfer und Blei. Diese beiden Metalle werden zunächst ebenfalls amperometrisch titriert, und zwar Kupfer als Anthranilat, Blei als Sulfat. Eine Trennung von Cd und Zn mit Anthranilat gelingt nicht, da die p_H-Werte der Fällung zu nahe beieinander liegen. — *Ausführung.* Bei den amperometrischen Titrationen dient die Quecksilbertropf-

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 337—340 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Industrieinst. des Donezgebiets.

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 251 (1956) [Russisch]. Polytechn. Inst. Kiew.

[3] Zavodskaja Laborat. **22**, 544—545 (1956) [Russisch]. Uljanow-Lenin-Univ., Kasan.

elektrode als Kathode und die gesättigte Kalomelelektrode als Anode; die Verbindung erfolgt durch eine 3%ige Agarbrücke mit gesättigter KNO_3-Lösung. Als Grundlösung wird 1,5 m $NaNO_3$ unter Zusatz von Acetatpuffergemischen verwendet. Die Titration erfolgt mit Na- und NH_4-Anthranilatlösung unter Zusatz von Äthylalkohol (bis 20—25% des Anfangsvolumens) zwecks Verminderung der Löslichkeit des Anthranilat-Niederschlags. — Bei der *Trennung von Cu und Cd* werden die Salzlösungen mit Alkohol, $NaNO_3$ und 3—5 ml Acetatpufferlösung (p_H 3,72, aus 0,2 n Essigsäure und Na-Acetat hergestellt) vermischt, es wird Wasserstoff hindurchgeleitet und unter mechanischem Umrühren bei 0,3 V mit je 0,1—0,2 ml Na-Anthranilatlösung titriert. Sobald der Diffusionsstrom nicht mehr weiter fällt (vollständige Cu-Ausfällung), werden 5 ml Acetatpufferlösung p_H 5,57 (aus 0,4 n-Lösungen von Essigsäure und Na-Acetat) zugesetzt und das Cd bei 1,00 V abtitriert. Es sollen wenigstens 10—30 mg Cd in 40 ml Lösung vorhanden sein. Die stärkere Pufferlösung wird verwendet, damit der p_H-Wert nicht unter 5,00 absinkt (die optimalen p_H-Werte liegen bei p_H 5,5—6,5). Mehr Pufferlösung (> 10 ml) verzögert die Cd-Titration. *Trennung von Pb und Cd.* Da Pb-Anthranilat merklich löslich ist (im Acetatpuffergemisch), versetzt man die Nitrate nach Zusatz der Grundlösung mit Alkohol und titriert Pb mit Na_2SO_4-Lösung bei 0,6 V. Sobald der Diffusionsstrom nicht mehr sinkt, wird H_2 durchgeleitet und Cd mit Na-Anthranilatlösung titriert. Nach den mitgeteilten Beleganalysen liegen die Bestimmungsfehler bei 0,1—1,5%, wenn 4—30 mg der einzelnen Metalle angewendet werden. Befriedigende Beleganalysen werden angegeben. A. v. Wilpert

Quecksilber. Nach H. Triché und M. Cros[1] fällt man Quecksilber zur spektrochemischen Bestimmung in reduzierender Lösung mit Tellur, filtriert den Niederschlag unter Beimengung von Graphitpulver und bringt im Abreißbogen zwischen zwei Graphitelektroden zur Anregung. Zur quantitativen Abscheidung als HgTe mit unterphosphoriger Säure oder Schwefeldioxyd darf keine freie Salzsäure vorhanden sein. Unter diesen Bedingungen können noch $5 \cdot 10^{-7}$ g Hg/ml mit einer Genauigkeit von 7% quantitativ bestimmt werden. In Zusammenhang mit dieser Bestimmung diskutieren die Verff. an zwei Beispielen (Gemische von Fe_2O_3 und Al_2O_3 bzw. von Fe_2O_3 und ZrO_2) allgemeine Erscheinungen bei der fraktionierten Destillation im Dauer-Gleichstrombogen. Sie bestätigen dabei die bereits bekannten Erscheinungen der schwankenden Intensitäten der Bogen- und Funkenlinien während des Abbrandes. Kommt z. B. durch einen mechanischen Vorgang (Herausschleudern) mehr Material in den Lichtbogen, dann nimmt die Intensität der Bogenlinien zu, während die der Funkenlinien abnimmt. Die Verff. erklären diese Erscheinung durch die Abnahme der Energie, die je Atom des im Bogen befindlichen Elementes zur Verfügung steht. Zur Charakterisierung der Anregungsbedingungen sind demnach zwei Einflüsse zu beachten: einmal die in der Entladung selber verbrauchte Energie und ferner die Zeit der Entladungen. H. Specker

Gallium. *Die polarographischen Halbstufenpotentiale* hat K. Micka[2] gemessen. Die bestausgebildeten Stufen ergeben sich in ammoniakalischem Puffer. In schwach sauren nicht gepufferten Elektrolyten ist die Galliumstufe von der Stufe des Wasserstoff-Ions begleitet. A. Kurtenacker

Zur komplexometrischen Bestimmung von Gallium empfiehlt T. V. Čerkašina[3] die Abtrennung von störenden Metallen (großen Mengen Kupfer) durch Ausschütteln mit Butylacetat aus 6 n salzsaurer Lösung. Dabei geht Eisen(III) mit

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **242**, 2567—2569 (1956).

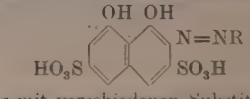
[2] Chem. Listy **50**, 43—45 (1956) [Tschechisch]. Polar. Inst., Akad. Wiss., Prag.

[3] Zavodskaja Laborat. **22**, 276—279 (1956) [Russisch].

dem Gallium in die organische Phase. Reduziert man anschließend zu Eisen(II), so läßt sich bei nochmaliger Ausschüttelung eine weitgehende Trennung von Eisen erreichen. — *Ausführung.* Die Prüflösung (Aufschluß des Analysenmaterials) wird 6 n salzsauer gemacht und das Galliumchlorid mit dem gleichen Volumen Butylacetat durch 1 min langes Schütteln extrahiert. Aus der abgetrennten oberen Schicht wird das Gallium durch 2maliges Schütteln mit je 10—15 ml Wasser eluiert; die Konzentration der Salzsäure in der wäßrigen Phase wird wieder auf 6 n gebracht. Dann wird tropfenweise 5%ige $TiCl_3$-Lösung bis zur Entfärbung oder Himmelblaufärbung zugesetzt (Reduktion von Fe und V zu Fe^{2+} und V^{4+}) und die Extraktion mit Butylacetat wiederholt. Die organische Schicht wird 2mal mit je 3—4 ml Salzsäure (1 : 1) gewaschen, dann schüttelt man 2mal mit je 10—15 ml Wasser. Zur wäßrigen Schicht, die das Gallium enthält, wird Sodalösung (zwecks Entfernung etwa vorhandener größerer Eisenmengen) bis zum Gehalt von 2—3% Na_2CO_3 zugesetzt. Man erhitzt zum Sieden, filtriert und wäscht 3—4mal mit 1%iger Sodalösung. Aus dem Filtrat verkocht man nach dem Ansäuern die Kohlensäure, füllt mit Wasser auf 60—70 ml auf, setzt 50—100 mg Weinsäure hinzu und neutralisiert mit Ammoniak-Pufferlösung bis zur Violettfärbung von Kongorotpapier. Dann werden noch 3—4 Tropfen Pufferlösung und 100 mg NH_4Cl zugegeben: es wird zum Sieden erhitzt und etwas Eriochromschwarz T (Gemisch 1 : 200 mit NaCl) eingestreut. Man titriert nun mit Komplexonlösung bis zur himmelblauen Farbe, gibt noch 2—3 ml Maßlösung zu und titriert den Überschuß mit Zn-Lösung zurück. Der relative Fehler beträgt nicht über 2%. Die Titerstellung der Komplexonlösung erfolgt mit Zinklösung von bekanntem Gehalt. 1 ml 0,01 m Komplexonlösung entspricht 0,697 mg Ga. A. v. Wilpert

Zur indirekten volumetrischen Bestimmung von dreiwertigem Cer fällen G. S. Deshmukh und M. Venugopalan[1] mit einer bekannten Menge von Kaliumcyanoferrat(II) als $CeK[Fe(CN)_6]$ aus und titrieren das nicht verbrauchte $K_4[Fe(CN)_6]$ mit Cer(IV)-sulfatlösung zurück. — *Ausführung.* Zur $CeCl_3$-Lösung gibt man eine bekannte Menge einer 1—4%igen Lösung von $K_4[Fe(CN)_6]$, die gegen Cer(IV)-sulfat eingestellt ist, und läßt über Nacht unter häufigem Schütteln stehen. Nach der Filtration wäscht man mit Wasser aus, gibt zum Filtrat 20 ml 4—5 n Schwefelsäure und 1 Tr. einer Lösung des Phenanthrolineisenkomplexes als Indicator und titriert mit einer eingestellten $Ce(SO_4)_2$-Lösung zurück. G. Denk

Thallium. I. M. Korenman, V. G. Potiomkina und L. S. Fiodorova[2] untersuchten 10 verschiedene *Azoderivate der Chromotropsäure* auf ihre Verwendbarkeit als Thallium(III)-reagentien. Alle Derivate entsprechen der Formel



wobei R einen Benzolring mit verschiedenen Substitutionsgruppen darstellt (OH, SO_3H, NH_2 und andere). Alle 10 Verbindungen geben mit Tl^{3+} empfindliche Farbreaktionen bei Grenzkonzentrationen von 1 : 40000 und darüber, wenn man 1 ml einer Tl^{3+}-Salzlösung mit 0,1 ml 2 n Essigsäure und 1—2 Tropfen einer 0,1%igen wäßrigen Reagenslösung versetzt und nach dem Umschütteln einige Minuten auf 35—40°C erwärmt. Tl^{+}-Salze geben keine Farbreaktion. Besonders empfindlich reagiert die Azoverbindung mit an der Stelle R, mit der noch 0,05 µg Tl^{3+} bei einer Grenzverdünnung von 1 : 20000000 nachgewiesen werden können. Die

[1] J. Indian chem. Soc. **33**, 299—300 (1956). Hindu Univ. Banaras (Indien).

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 307—309 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Gorki.

Reaktion tritt auch in salzsaurem Medium ein. Zur colorimetrischen Bestimmung versetzt man 1 ml Tl^{3+}-Lösung (1—10 μg Tl^{3+}) mit 0,1 ml 2 n Essigsäure, 4 Tropfen Glycerin und 3 Tropfen 0,1%iger Reagenslösung und vergleicht mit Standardproben. Man kann 1—10 μg Tl^{3+}/ml neben 100 bis 1000fachen Überschüssen an Al, Fe^{III}, Mg oder Ca bestimmen. Auch Zr, La, Ce^{III}, Bi, U^{VI}, Be, Mn. Co^{II}, Ni, Cu, Zn, Hg^{II}, Pb beeinträchtigen die Reaktion nicht.

V. K. Zolotuchin und A. S. Molotkova[1] beschreiben ein Verfahren zur *colorimetrischen Bestimmung des Thalliums* in Form einer *kolloiden Lösung von Thallium(III)-hydroxyd.* — Zu 20—30 ml Wasser gibt man 10—20 ml einer 1%igen Gelatinelösung und eine abgemessene Menge einer Tl^{3+}-Lösung (aus $TlNO_3$ durch Oxydation mit Chlor erhalten; der Cl_2-Überschuß wird durch Hindurchleiten von Luft entfernt). Man füllt fast bis zur Marke (100 ml) auf, beseitigt den entstehenden Schaum durch Zusatz von 1—2 Tropfen Isoamylalkohol, füllt auf und mißt nach 10—15 min oder auch erst nach 1—5 Std bei 436 mμ. Die Grenzen der Anwendbarkeit liegen zwischen etwa 5 und 1000 μg Tl/ml. Das Beersche Gesetz wird im Bereich 6—180 μg Tl/ml nicht ganz befolgt, während ab 180—920 μg Tl/ml die Abweichungen vom Beerschen Gesetz 1% nicht übersteigen. Der molare Extinktionskoeffizient einer $Tl(OH)_3$-Lösung beträgt 561. Nach dem vorgeschlagenen Verfahren kann Tl^{3+} in Gegenwart von Tl^{+} und den Kationen der Alkalimetalle bestimmt werden. Man kann auch einfach visuell colorimetrieren. A. v. Wilpert

Zur gravimetrischen Kohlendioxydbestimmung beschreiben E. W. Blank und R. M. Kelley[2] die in Abb. 1 wiedergegebene *Apparatur mit kleinem Platzbedarf.* Man wägt die ungefähr 0,15 g CO_2 enthaltende Probesubstanz in den unteren Zersetzungskolben ein, bringt 20 ml verdünnte Salzsäure dazu, kocht 20 min lang unter Stickstoffeinleiten beim rechten oberen Ende der Apparatur, läßt im Stickstoffstrom 30 min lang abkühlen und wägt die mit Ascarit gefüllte Absorptionsvorlage zurück. Die Methode hat sich bei der Untersuchung von Seifen und synthetischen Zahnputzmitteln bewährt. Die Genauigkeiten liegen bei ± 0,3%. K. Brodersen

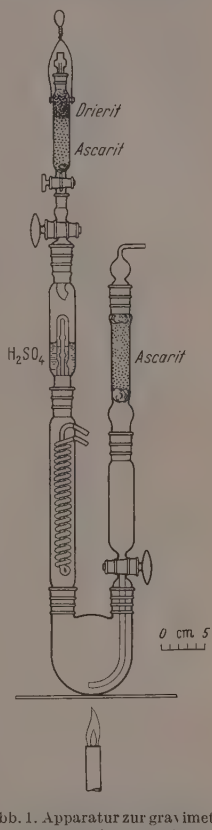


Abb. 1. Apparatur zur gravimetrischen Kohlendioxydbestimmung nach Blank und Kelley

Cyanid. V. P. Fedotov[3] beschreibt eine *spezifische Farbreaktion auf Cyanide*, die eintritt, wenn *Chlorcyan, Anabasin und Anilin* auf einander einwirken. Die entstehende Rotfärbung kann mit Benzol, Toluol oder Chloroform ausgeschüttelt

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 248—249 (1956) [Russisch]. Univ., Lwow-Lemberg.

[2] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **33**, 75 (1956). Colgate-Palmolive Co. Jersey City, N. Y. (USA).

[3] Ž. anal. Chim. **11**, 250 (1956) [Russisch].

werden. Durch Jodid wird die Reaktion gestört. Die Nachweisbarkeitsgrenze liegt bei 0,4 mg Cyanid/l. — *Ausführung.* Zu 5 ml der Prüflösung werden 1—2 Tropfen einer gesättigten wäßrigen Chloraminlösung sowie 0,2—0,3 ml einer Lösung von Anabasin-silicofluorid (7 Gewichtsteile in 20 Teilen Wasser) zugegeben. Je nachdem ob die Lösung sauer oder alkalisch ist, wird sie mit 20%iger Sodalösung oder mit 15%iger Weinsäurelösung neutralisiert. Zur nunmehr neutralen Lösung werden 0,25—0,5 ml einer gesättigten wäßrigen Anilinlösung und nach 5 min Stehen 3—4 Tropfen Sodalösung zugegeben. In Gegenwart von (nicht über 100 mg/l) Cyanid-Ion wird die gelbe Lösung rot mit gelber Fluorescenz bei hoher ($>$ 100 mg/l) Cyanidkonzentration kann die Farbänderung bereits vor dem Sodazusatz auftreten. Das Maximum der Färbung tritt nach 5—20 min auf. Die besten Ergebnisse werden bei 20—100 mg Cyanid je Liter erzielt. A. v. WILPERT

Die Trennung von Blei und Barium kann nach JU. V. MORAČEVSKIJ, M. N. ZVEREVA und R. Š. RABINOVIČ[1] auf Grund der Tatsache durchgeführt werden, daß Blei aus 0,5—2 n salzsaurer Lösung quantitativ von einem Anionenaustauscher in der Chloridform als Chlorokomplex zurückgehalten wird[2], während Barium die Säule glatt durchläuft. Beleganalysen von Pb-Ba-Gemischen in den Mengenverhältnissen 5 : 1 bis 1 : 5 (30—160 mg jedes Bestandteils) zeigen, daß die Bestimmungsfehler nur wenige Zehntel Milligramme betragen. — *Ausführung.* 100 ml 0,5 n Salzsäure, enthaltend beliebige Bariummengen, jedoch nicht über 0,17 g Blei, werden mit der Geschwindigkeit 1—2 ml/min durch die Austauschersäule (1 × 9 cm) hindurchgelassen. Geprüft wurden die russischen Austauscher PE-9, EDE-10 und EDE-10-P, die mit 2 n Salzsäure in die Chloridform übergeführt wurden. Eine vor der Filtration auftretende Trübung ($PbCl_2$) wird nicht beachtet. Der Austauscher wird mit 100 ml 0,5 n Salzsäure nachgewaschen. Im Filtrat wird das Barium bestimmt, anschließend wird das Blei mit 175—200 ml Wasser eluiert. A. v. WILPERT

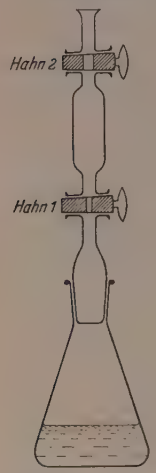


Abb. 1. Reduktorkolben nach WEHBER u. Mitarb.

Über die oxydimetrische Bestimmung von Titan und Eisen nebeneinander berichten P. WEHBER, W. JOHANNSEN und M. HEYDECKE[3] ausführlich. Von den zur Überführung des Titans in die 3wertige Form (des Eisens in die 2wertige Form) in Betracht gezogenen Reduktionsmitteln (Blei, Eisen, Aluminium, Zink, Zinkamalgam) eignet sich das letzte am besten. Als Maßlösung für die Simultanbestimmung wird Dichromatlösung empfohlen, wobei der Indicator Kakothelin das Ende der Titantitration, N-Methyldiphenylaminsulfonsäure das Ende der Eisentitration anzeigt. — *Arbeitsweise.* Die Reduktion wird zweckmäßig in dem 500 ml fassenden „Reduktorkolben" (Abb. 1) durchgeführt. Man bringt die 1 n schwefelsaure und 1 n ammoniumsulfathaltige Lösung in den Kolben, verdrängt die Luft durch Einleiten von CO_2 oder Einwerfen von $NaHCO_3$, setzt den mit etwa 15 ml Zinkamalgam gefüllten Aufsatz auf und läßt das Amalgam durch Öffnen der Hähne in den Kolben fließen. Nach Schließen von Hahn 1 füllt man den Aufsatz durch 2 mit verdünnter

[1] Zavodskaja Laborat. **22**, 541—543 (1956) [Russisch]. Univ. Leningrad.

[2] Vgl. F. NELSON und K. A. KRAUS: J. Amer. chem. Soc. **76**, 5916 (1954).

[3] Metall **10**, 636—639; 828—833 (1956). Metallhütte Mark A.-G., Hamburg-Wilhelmsburg.

Säure (Spritzflasche mit fein ausgezogener Spitze), bringt diese durch 1 in den Kolben und dreht die Apparatur nach beendeter Reduktion (5 min) um 180°, um das Amalgam in den Aufsatz abzulassen. Hat man von vornherein noch etwa 1 ml Tetrachlorkohlenstoff in den Kolben gegeben, so gelingt die Abtrennung des Amalgams einfach, ohne daß reduzierte Lösung zum Hahn 1 kommt. Das Amalgam kann sofort für eine folgende Analyse verwendet werden. Nach Abspülen des Schliffes titriert man bei Raumtemperatur schnell mit 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung bis zum Verschwinden der Violettfärbung, fügt 1—2 ml kalt gesättigter, filtrierter Kakothelinlösung zu und titriert zunächst rasch, gegen Ende etwas langsamer bis zum Umschlag von Violett nach Gelb bzw. Grün. Nach Ablesen der Bürette versetzt man zur Bestimmung von Eisen mit 3 Tr. 1%iger N-Methyl-diphenylaminsulfonsäurelösung und wirft Ammoniumfluorid in die Lösung, bis das Kakothelin eben nach Violett wieder umzuschlagen beginnt. Die jetzt stark luftempfindliche Lösung titriert man schnell mit der 0,1 n Dichromatlösung auf Rotviolett. Zur Eisentitration eignet sich auch o-Phenanthrolin als Indicator, dabei erübrigt sich der Fluoridzusatz. — Das Verfahren ist zur Analyse verschiedener technischer Produkte wie *Titandioxyd, Titanweiß, Ilmenit. Titanschlacke, Ferrotitan und Aluminiumtitan* gut verwendbar.

H. Kurtenacker

Thorium. *Die Trennung des Thoriums von Eisen und Aluminium* kann nach P. Schneider[1] durchgeführt werden, indem man die zu prüfende Lösung mit einer ausreichenden Menge von 0,1 m Äthylendiamintetraacetat-(ÄDTA)-Lösung versetzt, ammoniakalisch macht und 5—10 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd zugibt. Thorium fällt im Laufe von 30—60 min als Peroxydat in gut filtrierbarer Form aus. Nach dem Auswaschen des Niederschlages mit Wasser glüht man und wägt als ThO_2. Die Resultate sind bei Anwendung von 0,03—0,3 g Th auf etwa ± 0,2 mg genau. Bei Anwesenheit eines mehr als 10fachen Überschusses an Al ist doppelte Fällung notwendig. Eisen kann aus dem intensiv violettgefärbten Filtrat nach Verkochen des Wasserstoffperoxyds mit Lauge gefällt werden; Aluminium fällt man nach H_2O_2-Verkochen mit 0,1 m $Ca(NO_3)_2$-Lösung. — Von Ti und den Seltenen Erden kann Th auf die angegebene Art nicht getrennt werden. — *Bestimmung von ThO_2 und löslichem Th in thoriumhaltigem Wolfram* (Emissionskathode). Man löst 2 g Probe in Salpetersäure-Flußsäure, gibt ÄDTA zu, macht ammoniakalisch und erhitzt auf 90° C. ThO_2 ist unlöslich und wird abfiltriert. Im Filtrat erfolgt die Th-Bestimmung wie angegeben.

H. Freytag

Nitrit. N. P. Komar und I. U. Martynčenko[2] beschreiben ein *gewichtsanalytisches Verfahren* zur Nitritbestimmung unter Verwendung von „*Nitriton B*" (o-Aminoanilid der Benzolsulfonsäure) als Fällungsreagens. Das Reaktionsprodukt, ein Triazol (Benzolsulfanil-o-phenylendiazimid) bleibt in einer 0,138 mg Nitrit-Ion/Liter entsprechenden Menge in Lösung. Das Verfahren liefert befriedigende Ergebnisse in Lösungen, die 0,01 Mole/Liter an Zn-, Cd-, Mg-, Mn-, Al-, K-Nitraten, Na_3AsO_3, Na_2HPO_4, $Na_2B_4O_7$, KSCN, NaBr, $NaNO_3$ oder 0,0004 Mole/Liter $Fe_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $NiSO_4$, $MnSO_4$ enthalten. Die Schwermetalle werden zunächst mit gesättigter Na_2CO_3-Lösung gefällt, die Niederschläge werden mit 1%iger Na_2CO_3-Lösung gewaschen. Man neutralisiert dann mit Schwefelsäure (Lackmus) und behandelt zur Nitritbestimmung wie unten angegeben. Nitriton B darf erst *nach* dem Neutralisieren zugegeben werden. Störend wirken Ag^+, Hg^{2+}, Hg_2^{2+} (die durch Nitriton gefällt werden), ferner Oxydationsmittel (die mit Nitriton unter Bildung

[1] Chem. Listy **50**, 81—83 (1956) [Tschechisch]. Nationaler Betrieb Tesla-Vršovice, Prag (ČSR).

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 259—263 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Gorki-Univ., Charkov.

farbiger Produkte reagieren). — *Ausführung.* Man versetzt die Nitritlösung tropfenweise mit so viel (0,01 m) Nitriton B-lösung, daß auf 1 g NO_2 1,5 Mole Nitriton B kommen, und tropft dann 1 m Na_2CO_3-Lösung zu, um den p_H-Wert der Lösung im Bereich 1,5—2,8 zu halten. Nach 8stündigem Stehen im Dunkeln filtriert man die Lösung (~ 75 ml) durch einen Glastiegel (G 4), wäscht zuerst mit 5—10 ml 0,1 m Schwefelsäure, dann 6mal mit kaltem Wasser und trocknet in einem Glasrohr unter Durchleiten trockener Luft bei 75° C etwa 20 min lang. Höheres Erhitzen (90—110° C) zersetzt den Niederschlag unter Bildung farbiger Produkte. Der Umrechnungsfaktor auf NO_2 beträgt 0,1774. Die Resultate sind bei Anwendung von 10—30 mg NO_2^- auf wenige Zehntel Prozente genau. A. v. Wilpert

Niob, Titan. Je. I. Krylov und V. S. Kolevatova[1] untersuchen das polarographische Verhalten schwefelsaurer Lösungen von Niob und Titan an der Quecksilbertropfelektrode, wobei zum Entfernen des gelösten Sauerstoffs 15 min H_2 hindurchgeleitet und 0,5%ige Gelatinelösung (bis zur Konzentration von etwa 0,0125 %) zur Unterdrückung der Maxima zugesetzt wird. Die Stufen sind bei beiden Elementen stabil, und lassen auch nach längerer Zeit keine der von anderer Seite beobachteten Alterungserscheinungen erkennen. Die Elektroreduktion beider Elemente erweist sich jedoch als nicht umkehrbar, da die schwefelsauren Lösungen eine Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Größe $\log i/(i_d - i)$ (Gleichungen von Ilcovič und Heyrovský) zeigen, die zu von der theoretischen Größe abweichenden Winkelkoeffizienten führt. Auch die mit steigender Temperatur positiveren Werte für das Halbstufenpotential deuten auf eine Nichtumkehrbarkeit der Reduktion an der Quecksilbertropfelektrode. A. v. Wilpert

Trennung von Niob, Tantal und Titan durch Extraktion. F. V. Zaikovsky[2] gründet ein Trennungsverfahren der drei Elemente darauf, daß sie in Form von Brenzcatechinaten in Oxalatlösung bei unterschiedlichem p_H-Wert der Lösung durch n-Butanol sich extrahieren lassen, während die anderen Elemente (Fe, Zr, Sn usw.) nicht extrahiert werden und die Phasenverteilung nicht weiter beeinflussen. *Ti* und *Ta* werden bei diesem Verfahren von *Nb* bei p_H 3 abgetrennt; die weitere Trennung von Ti und Ta erfolgt durch Reextraktion mit 5%iger Schwefelsäure. Das Trennungsverfahren weist für Nb und Ta Fehler bis ± 10% auf. — *Ausführung.* 20—22 mg des Oxydgemisches (Nb, Ta, Ti) werden mit ~ 1 g Kaliumpyrosulfat geschmolzen, die erkaltete Schmelze unter Erwärmen in 25—50 ml 3%iger NH_4-Oxalatlösung gelöst; man tröpfelt eine Natriumsulfitlösung oder verdünnte Schwefelsäure bis p_H 3 (Tropäolin 00) und bis 20% Brenzcatechin hinzu und extrahiert die Lösung wiederholt mit dem halben Volumen an n-Butanol (unter jedesmaligem Brenzcatechinzusatz), bis annähernde Farblosigkeit die völlige Abtrennung des Ti anzeigt. Aus der Oxalatlösung wird Nb colorimetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt. Der organische Extrakt (Ti + Ta) wird zwecks Entfernung des Titans mehrmals mit 5%iger Schwefel- oder Salzsäure bis zur schwach gelben Farbe oder zur Farblosigkeit behandelt. Die verbleibende organische Lösung (Ta) wird eingedampft (zusätzlich noch einmal mit 15—20 ml Wasser), unter Erwärmen mit 20—25 ml 8—10%iger Schwefelsäure gelöst und mit 8—10 ml 3%iger Kupferronlösung gefällt. Das noch unreine Kupferronat wird filtriert, geglüht, mit wenig K-Pyrosulfat geschmolzen, nach dem Abkühlen in 20 ml 3%iger NH_4-Oxalatlösung gelöst, mit etwa 5% Brenzcatechin und Na-Sulfit bis p_H 7—8 versetzt und das Ta-Brenzcatechinat mit 8—10 ml Butanol einmal extrahiert.

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 144—148 (1956) [Russisch]. Uraler polytechn. Kirow-Inst.

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 269—277 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions-Inst. für Mineralrohstoffe.

Der Extrakt wird 2—3mal mit 5%iger Schwefelsäure behandelt, dann eingedampft und Ta in Oxalatlösung übergeführt, aus welcher Lösung Ta colorimetriert wird, während Ti in der wäßrigen Lösung bestimmt werden kann. A. v. WILPERT

Spektralphotometrische Bestimmung von Uran(VI) mit Morellin[1]. Uranyl-Ionen bilden im p_H-Bereich 5—7 mit Morellin einen Komplex im Molverhältnis 1 : 2, der sich in wäßrigem Äthanol (mindestens 40% Äthanol) mit intensiv rotbrauner Farbe löst und in dieser Form nach B. R. LAKSHMAN RAO und C. C. PATEL[2] zur spektralphotometrischen Uranbestimmung für Gehalte bis zu 50 ppm herangezogen werden kann. Das Spektrum der gegen Morellin gemessenen Komplexlösung zeigt Absorptionsmaxima bei 430 und 540 mμ; letzteres wird nicht durch die Eigenabsorption von Morellin oder Uranyl-Ionen gestört und deshalb zur Messung benutzt. Die zugehörigen Extinktionen sind sehr stabil und erreichen ihre Maximalwerte bei mindestens 6-fachem molarem Überschuß an Morellin. Die Konzentrationskurve hat nach Angaben der Verff. zwei verschiedene, aneinander anschließende lineare Bereiche, nämlich von 2—6 ppm und von 12—51 ppm Uran, denen also verschiedene Molarextinktionen zugrunde liegen müßten. Größere Urangehalte (bis zu etwa 80 ppm) werden differentialphotometrisch bestimmt. Die Bestimmungen werden durch kleine Gehalte an Aluminium, Kobalt, Eisen(III), Quecksilber und Thorium gestört. Mäßige Überschüsse von Ag, Ba, Ca, K, Mg, Mn, Na, NH_4, Br^-, Cl^-, J^- und NO_3^- sind ohne Einfluß. Oxalate, Hexacyanoferrate(II), Phosphate, Fluoride und Carbonate dürfen nicht zugegen sein. H. SPECKER

Fluor. *Eine genaue differential-spektralphotometrische Methode zur Fluoridbestimmung* (20—200 μg Fluorid) wird von J. J. LOTHE[3] beschrieben. Die Methode beruht auf der Messung der Farbminderung des Komplexes Thorium/Alizarinrot S durch Fluorid. Als Bezugslösungen dienen Reagenslösungen bekannten Fluoridgehaltes. In einer früheren Arbeit[4] hat Verf. die Theorie der Genauigkeit indirekter Spektralphotometrie erörtert. Maximale Genauigkeit ist besser bei kleinen Extinktionswerten zu erreichen. Darum ist es vorteilhaft, die Extinktion der Probenlösung gegen einen teilweise entfärbten Bezugsstandard an Stelle von Wasser oder einem völlig entfärbten Bezugsstandard zu messen. An Hand von Fehlerkurven wird gezeigt, daß z. B. der relative Analysenfehler einer Probe (40 μg F/50 ml) bei 1% photometrischem Fehler bei Messung gegen Wasser 14% beträgt, aber nur 4,2%, wenn als Bezugsstandard eine Reagenslösung mit 50 μg F/50 ml verwendet wird. Nach eingehender Untersuchung des p_H-Einflusses, der optimalen Farbreagenszusammensetzung, der optimalen Fluoridkonzentrationen, der Reproduzierbarkeit und der Störungen durch Fremd-Ionen gibt Verf. folgende *Arbeitsvorschrift. Reagentien.* 1. 2,5 n Natronlauge; 2. 5 n Monochloressigsäure (= 472 g/l); 3. Alizarinrot S, 1 g/l; 4. Thoriumnitrat-tetrahydrat, 5 g/l; 5. Hydroxylaminhydrochlorid, 10 g/l; 6. 0,05 n Perchlorsäure. *Pufferlösung.* 400 ml Monochloressigsäure werden mit der Natronlauge zu 50% neutralisiert, dann wird mit Wasser auf ein Liter aufgefüllt. — *Farbreagens.* Zu 500 ml Wasser werden in der gegebenen Reihenfolge zugefügt: 40 ml Puffer-, 40 ml Hydroxylaminhydrochlorid-, 200 ml Alizarinrot S- und 20 ml Thoriumnitratlösung. Die Mischung wird auf 1 Liter aufgefüllt

[1] Über die Th-Bestimmung mit Morellin vgl. B. R. LAKSHMAN RAO und C. C. PATEL, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, **42**, 317 (1955); vgl. diese Z. **153**, 205 (1956).

[2] Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, **43**, 276—285 (1956) Indian Institute of Sugar Technology, Kanpur (Indien).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 949—953 (1956). Central Inst. for Indust. Res., Blindern, Oslo (Norwegen).

[4] LOTHE, J. J.: Analyt. Chemistry **27**, 1546 (1955); vgl. diese Z. **151**, 360 (1956).

und nach zwei Tagen filtriert. Sie ist wenigstens einen Monat haltbar. — *Bezugsstandardlösungen.* Zu je 200 ml Farbreagens werden 500, 1000 bzw. 3000 μg Fluor (als Natriumfluorid in Lösung) zugesetzt, die Lösungen auf 500 ml aufgefüllt; die Lösungen enthalten 50, 100 bzw. 300 μg F/50 ml. Die nach zwei Tagen filtrierten Lösungen sind über mehrere Monate stabil. — *Bestimmung.* Die Proben werden mit 0,05 n Perchlorsäure gegen p-Nitrophenol neutralisiert; davon werden passende aliquote Anteile in 50 ml-Kolben mit 20 ml Farbreagens zusammengegeben und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Der Nullpunkt der Absorptionsskala wird mit einer der Bezugsstandardlösungen festgelegt. Die Wahl des Standards richtet sich nach dem Fluoridgehalt der Probe. Nach einiger Übung kann man aus visuellem Vergleich leicht den richtigen Standard wählen. Gemessen wird nach 60 $\pm$ 10 min bei 525 mμ in 1 cm-Küvetten. Die Varianz der Methode ist im Bereich 50—200 μg Fluor kleiner als 1% und im Bereich 25—50 μg Fluor kleiner als 2%. Störungen durch Sulfat sind erheblich, Störungen durch Perchlorat und Chlorid sind in den meisten Fällen zu vernachlässigen. Aluminium muß abwesend sein. H. Specker

Für eine Mikrobestimmung des Fluors läßt sich nach A. Knappwost[1] der Hydroxylapatit verwenden, der Fluor-Ionen durch das Gleichgewicht $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + F^- \rightleftharpoons Ca_{10}(PO_4)_6(OH, F) + OH^-$ bindet. Durch Destillation mit Schwefelsäure unter Zusatz von SiO_2 wird das gebundene Fluor als H_2SiF_6 abdestilliert und kann dann quantitativ erfaßt werden. — *Ausführung.* Die Lösung, die bis zu 250 μg Fluor enthalten kann, kocht man mit 200 mg Hydroxylapatit bei p_H 6,8—7,2 und filtriert durch ein nicht aschefreies Filter, welches vorher fünfmal mit heißer 1 n Schwefelsäure gewaschen wurde. Den Rückstand übergießt man mehrmals mit 40 ml 1 n Schwefelsäure und spült mit 10 ml 1 n Schwefelsäure nach. Je 10 ml der Lösung versetzt man mit 2 ml Wasser, 9 ml konz. Schwefelsäure, 100 mg Quarzmehl und einigen Bimssteinstückchen; beide Substanzen werden durch Auskochen mit konz. Schwefelsäure von Fluor befreit. Dann destilliert man aus einem Kjeldahl-Kolben unter Durchleiten von Wasserdampf, wenn die Siedetemperatur von 125° C erreicht ist, fängt in etwa 15 min 30 ml Destillat auf und bestimmt die übergegangene Menge H_2SiF_6 nach einem üblichen colorimetrischen oder volumetrischen Verfahren. — Mit dem Hydroxylapatit, der nach E. Hayek und W. Stadlmann[2] dargestellt wird, wobei die Alterung im Autoklaven meist überflüssig ist, wird ein Blindwert ermittelt.

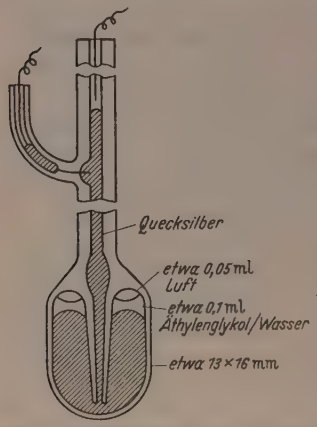


Abb. 1. Temperaturregler nach Kuyper

Um bei der *Fluordestillation* nach der Arbeitsweise von P. R. Godfrey und C. L. Shrewsbury[3] die Temperatur von 135 $\pm$ 3° C konstant halten zu können, entwickelte A. C. Kuyper[4] einen einfachen *Temperaturregler* (Abb. 1). Die Quecksilbersäule steigt bis etwa 80° C nur um wenige Millimeter. In der Nähe von 135° C

[1] Angew. Chem. **68**, 371—373 (1956). Univ. Tübingen.
[2] Angew. Chem. **67**, 326 (1955).
[3] J. Assoc. off agric. Chemists **28**, 335 (1945).
[4] Analyt. Chemistry **28**, 922 (1956). Wayne Univ. Detroit, Mich. (USA).

jedoch bewirkt eine Temperatursteigerung um 1° C bereits die gleiche Steigung, da nun das Gemisch Glykol/Wasser nahe bei seinem Siedepunkt ist. Durch das steigende Quecksilber wird ein Stromkreis geschlossen. Der dann fließende Strom erzeugt in einem Solenoid ein Magnetfeld, wodurch ein Eisenstab angezogen wird, der mit einer geeigneten Klammer den Gasschlauch abklemmt und dadurch die Gaszufuhr zum Bunsen-Brenner unterbricht. Der Brenner muß ein stets brennendes Zündflämmchen haben. G. Denk

Chlor, Brom, Jod. *Zur fortlaufenden Messung der Trennung von Halogenid-Ionen durch Ionenaustausch* haben L. P. Larson und H. C. Becker[1] die in Abb. 2 gezeigte Vorrichtung konstruiert. Mit Hilfe einer Ag/AgCl-Meßzelle, die an die Austauschersäule angeschlossen ist, wird die Trennung von Chlorid, Bromid und Jodid nach R. C. de Geiso, W. Rieman III und S. Lindenbaum[2] potentiometrisch verfolgt. Die Elutionslösung fließt durch die eine Hälfte der Zelle und das Eluat durch die andere. Die Säule von 7,5 cm Länge und 1,9 cm Durchmesser enthält Dowex 1—X10 (100—200 mesh), die Salzbrücke ist mit Kaliumnitrat in Agar gefüllt. Die im Original gezeigte Kurve für die Potentiale gegen die Eluatmenge zeigt die gute Brauchbarkeit des Verfahrens, bei dem zuerst Chlorid, dann Bromid und endlich Jodid im Eluat erscheint. R. Klement

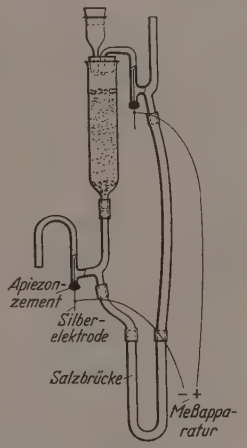


Abb. 2. Ionenaustauschersäule mit Meßvorrichtung nach Larson u. Becker

R. Ch. Zamanov[3] hat das *mercurimetrische Jodbestimmungsverfahren* von J. V. Dubský und J. Tetílek[4] dadurch verbessert, daß er in stark äthanolhaltiger Lösung arbeitet. Die Flüssigkeit bleibt unter diesen Umständen bis zum Titrationsende klar. Ohne daß Korrekturen erforderlich wären, lassen sich Jodidmengen von etwa 1 mg auf etwa 0,1% genau bestimmen. — *Ausführung.* Zu 1 ml der Prüflösung (enthaltend 0,13—0,15 g J/100 ml) werden 5 ml Äthanol, 2 Tropfen 1%ige Diphenylcarbazonlösung und 1—2 Tropfen Salpetersäure zugesetzt, wonach mit 0,01 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung bis zur schwachen rosavioletten Färbung titriert wird. Will man mit 0,1 n Lösungen arbeiten, so müssen zu 1 ml 0,1 n Prüflösung 10 ml Alkohol zugegeben werden. Das Verfahren ist sehr empfindlich, da die Quecksilber-Diphenylcarbazonreaktion die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion um das mehrfache übertrifft. — Die Maßlösung von $Hg(NO_3)_2$ wird durch Lösen von HgO oder Hg in Salpetersäure hergestellt, der Titer wird mit KCl unter den obigen Bedingungen eingestellt. A. v. Wilpert

Mangan. Bei der *Mangantitration nach* Volhard-Wolff ist der Endpunkt der Titration mitunter schwer zu erkennen, besonders wenn der Braunstein nicht

[1] Analyt. Chemistry **28**, 923 (1956). The Texas Co., Beacon, N. Y. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **26**, 1840 (1954); vgl. diese Z. **148**, 274 (1955).
[3] Ž. anal. Chim. **11**, 329—331 (1956). [Russisch] (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Pavlov-Inst., Samarkand.
[4] Mikrochem. **15**, 95 (1934); vgl. diese Z. **102**, 285 (1935).

ausflockt, sondern in der Lösung fein verteilt bleibt, oder wenn eine gefärbte Lösung zu tritrieren ist. G. Talsky[1] schlägt nun vor, die Lösung im durchfallenden Licht durch ein Taschenspektroskop zu betrachten. Man kann dann schon bei geringem Überschuß an Maßlösung die charakteristischen Absorptionsbanden von Permanganat im grünen Teil des Spektrums feststellen, auch wenn die Lösung äußerlich noch gelblich erscheint. Als Lichtquelle dient Tageslicht oder jede starke Arbeitstischlampe (keine Leuchtröhre). A. Kurtenacker

1. Sajó[2] berichtet über die *maßanalytische Bestimmung von Mangan mit Kaliumhexacyanoferrat(II)* unter Verwendung eines Redoxindicators. — *Ausführung.* Man stellt die saure Lösung nach Zugabe von 5 g Ammoniumchlorid auf den Umschlagspunkt von Kongopapier ein, gibt 5 ml Pufferlösung (100 g Monochloressigsäure + 25 g Natriumhydroxyd + 1000 ml Wasser), 0,5 ml 1%ige Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung und 8—10 Tropfen 0,5%iger 3,3′-Dimethylnaphthidinlösung in Eisessig zu und titriert mit 0,05 m Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung auf farblos. — *Bestimmung von Eisen, Aluminium und Mangan nebeneinander.* Wenn die Lösung mehr als 10 mg Eisen enthält, stellt man auf etwa p_H 3 durch Zugabe von 7 ml Eisessig und so viel Ammoniak ein, daß die rote Farbe des Eisen(III)-acetats durch 1 Tropfen Ammoniak eben verschwindet. Dann versetzt man die Lösung mit 5 ml Pufferlösung und 2 ml 20%iger Sulfosalicylsäurelösung, erwärmt auf 40—50° C und titriert Eisen mit 0,05 m KomplexonIII-lösung. Zur komplexen Bindung von Aluminium wird ein bekannter Komplexonüberschuß zugegeben, darauf wird mit dem Redoxindicator versetzt und das Mangan in Gegenwart von $K_3Fe(CN)_6$ mit 0,05 m $K_4Fe(CN)_6$-Lösung titriert. Der abgeschiedene Manganniederschlag wird abzentrifugiert, die reine Lösung wird abgegossen und durch 4 ml konz. Ammoniak auf p_H 5—6,7 gebracht. Zur Bestimmung von Aluminium wird nun der Komplexonüberschuß mit einer Zinkacetatmaßlösung titriert, wobei das anwesende 3,3′-Dimethylnaphtidin den Endpunkt der Titration anzeigt. Dieses Verfahren gestattet die Bestimmung der drei Metalle binnen 8—10 min, Fremdstoffe sind ohne Einfluß und die Genauigkeit ist befriedigend. J. Plank

Zwei Farbreaktionen auf das Hexacyanoferrat(III)-Ion, die A. P. Krešков, S. S. Vilborg, K. I. Filippova und V. A. Drozdov[3] beschreiben, beruhen auf der bekannten Erhöhung der Oxydationswirkung von Cyanoferrat(III) in Anwesenheit von Zinksalz. Als oxydierbare Amine werden Pyramidon (Dimethylaminoantipyrin) und Arnolds Base (Tetramethyldiaminodiphenylmethan) angewandt. Mit beiden Reaktionen können Eisen(III)-cyanide im Beisein von Eisen(II)-cyaniden, Chloraten, Bromaten, Jodaten (sowie einigen anderen Oxydationsmitteln) nachgewiesen werden. Die Reaktionen sind genügend empfindlich. — *Ausführung.* 1. Zu 1 ml der Prüflösung werden 1 ml 2%ige wäßrige Pyramidonlösung und 2 Tropfen gesättigte Zinklösung (am besten Acetat) zugegeben. In Gegenwart von Cyanoferrat(III) entsteht eine blauviolette Färbung, die allmählich verblaßt, bei 0,5 mg $Fe(CN)_6$/ml jedoch sich 10 min lang hält. Die Reaktion kann als Tüpfelreaktion ausgeführt werden. Sie vollzieht sich in einem breiten p_H-Bereich (3—9,5) und ist in ammoniakalischem Medium spezifisch. Die Empfindlichkeit beträgt 10 µg, die Verdünnungsgrenze 1 : 120 000. 2. Zu 1 ml Prüflösung werden 1—2 Tropfen

[1] Angew. Chem. **68**, 182 (1956). Die gleiche Art der Endpunktsbestimmung bei Permanganattitrationen ist bereits von J. Holluta und J. Obrist [Mh. Chem. **44**, 211 (1923); vgl. diese Z. **80**, 220 (1930)] empfohlen worden (D. Ref.).

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 196—198 (1955) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Inst. f. industrielle Eisenforschung, Budapest.

[3] Ž. anal. Chim. **11**, 212—215 (1956) [Russisch]. Chem.-technolog. (Lenin-Orden)-Mendelejew-Inst., Moskau.

einer gesättigten Lösung von ARNOLDS Base in 1 n Essigsäure (oder 1 Tropfen 2%iger Lösung der Base in Aceton) und 1 Tropfen 1%ige Zinksulfatlösung zugemischt. Es entsteht eine blaue oder himmelblaue Färbung: Empfindlichkeit 5 μg, Grenzverdünnung 1 : 200 000. A. v. WILPERT

Komplexometrische Bestimmung von Nickel, Magnesium, Zink und Mangan in Gegenwart von Titan. B. M. DOBKINA und JE. I. PETROVA[1] weisen die Möglichkeit nach, die 4 Elemente im Beisein von Titan mit ÄDTA (Äthylendiamintetraacetat) zu titrieren, jedoch nur in Gegenwart einer dieser Beimengungen. Fe, Al und einige andere Elemente stören die Bestimmung. Bei der Nickeltitration verwendet man Murexid, bei der Bestimmung von Mg, Zn und Mn Eriochromschwarz T als Indicatoren. Titan wird durch Weinsäurezusalz in Lösung gehalten. - *Ausführung. Nickel.* Man löst 0,5 g der Titanprobe in 50 ml Salzsäure (D 1,19), gibt einige (bis 10) Tropfen Salpetersäure (D 1,4) bis zum Verschwinden der violetten Färbung zu, verkocht die Stickoxyde, kühlt und füllt mit Salzsäure (1 : 99) zur Marke (250 ml) auf. 25 ml davon verdünnt man auf 100, setzt 2 ml 50%iger Weinsäurelösung zu, neutralisiert mit NH_3 (Lackmus), setzt noch 1—2 ml NH_3 im Überschuß hinzu und titriert nach Zugabe von $\sim$ 0,4 g Murexid (1 : 500 mit NaCl gemischt) mit 0,05—0,025 m ÄDTA-Lösung bis zur Rosaviolettfärbung. 1 ml 0,025 mol ÄDTA-Lösung entspricht 1,467 mg Ni. Cu wird nicht mittitriert, wohl aber Ca (im Beisein von Ti jedoch mit wesentlich zu niedrigem Ergebnis). — *Magnesium* und *Zink.* Man löst und neutralisiert wie oben, versetzt aber mit 3 ml NH_3-Überschuß; für die Bestimmung von Mg allein werden 1 ml 10%iger Lösung von Hydroxylamin und etwa 0,2 g Eriochromschwarz T (1 : 200 Teile NaCl) zugefügt, worauf man unter raschem Durchmischen mit ÄDTA-Lösung bis zur Blaufärbung titriert. Die Farbe muß einige Sekunden andauern (sie hält sich nur 15—20 sec). Man subtrahiert von der verbrauchten ÄDTA-Menge 0,05 ml; 1 ml 0,025 m Lösung entspricht 0,608 mg Mg bzw. 1,634 mg Zn. Nach dem Verschwinden der blauen Titrationsfarbe tritt die schmutzigbraune Färbung des Titankomplexes (mit Weinsäure) in Erscheinung. Die Lösung darf nicht über 0,5% Fe enthalten (auf die Einwaage berechnet). — *Mangan.* Man löst wie oben bei der Mg-Bestimmung, fügt Eriochromschwarz T hinzu, versetzt dann jedoch (an Stelle des Hydroxylamins) mit 2—3 mg Ascorbinsäure bis zum Auftreten einer weinroten Färbung. Die Titration erfolgt am besten in der Kälte, was das Auftreten der Indicatorfärbung im Äquivalenzpunkt um einige Sekunden verzögert, die Genauigkeit jedoch nicht beeinträchtigt. 1 ml 0,025 m ÄDTA-Lösung entspricht 1,373 mg Mn. Der Eisengehalt der Lösung soll 1% (der Einwaage) nicht übersteigen. — Alle Beleganalysen weisen befriedigende Ergebnisse auf; so ist die komplexometrische Mn-Bestimmung der Bestimmung nach VOLHARD gleichwertig und übertrifft an Genauigkeit die photocolorimetrische Methode. A. v. WILPERT

Zur Trennung kleiner Mengen Rhodium und Iridium reduzieren A. D. WESTLAND und F. E. BEAMISH[2] das Rhodium, nachdem die anderen Platinmetalle abgetrennt sind, aus schwefelsaurer Lösung mit Antimonstaub und bestimmen es nach dem Auflösen colorimetrisch mit $SnCl_2$ oder 2-Mercapto-4,5-dimethyldiazol. Im Filtrat wird zunächst das gelöste Antimon als Trichlorid verflüchtigt und dann das Iridium ebenfalls colorimetrisch und zwar mit p-Nitrosodimethylanilin ermittelt. — *Ausführung.* Die salz- oder schwefelsaure Lösung dampft man zunächst bei höchstens 200° C auf etwa 0,5 ml ein, verdünnt nach dem Abkühlen auf 8 ml, fügt 75 mg feinst pulverisiertes Antimon hinzu, kocht $^1/_2$ Std, filtriert und wäscht mit 5 ml

[1] Zavodskaja Laborat. **22**, 525—527 (1956) [Russisch].
[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1474—1480. Univ. Toronto (Canada).

Wasser. Zur Bestimmung des Rhodiums verascht man das Filter mit dem Rückstand bei 400—450° C in 10 Std, nimmt mit 0,5 ml konz. Schwefelsäure, 1 ml Perhydrol und 2 ml konz. Salzsäure auf und dampft auf 1 ml ein. Dann gibt man entweder 1 ml Salzsäure hinzu, verdünnt auf 5 ml und bestimmt nach der $SnCl_2$-Methode[1]. Ein etwaiger Niederschlag von Antimonylchlorid löst sich beim Erhitzen wieder auf. Oder man gibt 10 ml konz. Salzsäure zu und verwendet das Verfahren mit 2-Mercapto-4,5-dimethylthiazol zur Bestimmung. Man verfährt nach der Originalvorschrift[2], verwendet aber die doppelte Menge an Reagens und kocht 2 Std. — Das Filtrat der Rhodiumfällung versetzt man mit 10 ml Schwefelsäure und 0,5 g Hydrazoniumsulfat, erhitzt unter Durchleiten von Stickstoff auf 160—200° C und läßt 75 ml konz. Salzsäure zutropfen, wobei das Antimon als Trichlorid entweicht. Dann dampft man auf etwa 2 ml ein, verdünnt auf 50 ml, gibt zur siedenden Lösung 1 g $NaBrO_3$ und 50 mg Nickel als Chlorid, stellt p_H 6,7—7,5 ein und löst den Rückstand in Königswasser. Das Nickel trennt man mit einem Ionenaustauscher, z. B. Dowex 50, ab und bestimmt das Iridium mit p-Nitrosodimethylanilin nach einer früher beschriebenen Methode der Verff.[3]. G. Denk

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Eine photometrische Methode zur Bestimmung von Wasser in Äthanol beschreibt J. de Oliveira Meditsch[4]. Dabei wird von der Erscheinung Gebrauch gemacht, daß die Löslichkeit von Kaliumdichromat in Äthanol-Wassermischungen mit dem Wassergehalt zunimmt. Da sich die gelöste Menge $K_2Cr_2O_7$ leicht photometrisch ermitteln läßt, kann auch der Wassergehalt bequem erfaßt werden. Die Lösung muß mit Essigsäure angesäuert werden, damit das Chromat/Dichromat-Gleichgewicht nach der $Cr_2O_7^{2-}$-Seite verschoben wird. — *Ausführung.* Zu 5 g $K_2Cr_2O_7$ gibt man 50 ml von der Äthanolprobe, säuert mit 1 ml Eisessig an und schüttelt 20 min. Dann filtriert man einen Teil davon und bestimmt die Extinktion des Filtrats bei 520 mμ. Die Lichtabsorption ist von der Temperatur abhängig. Mit Äthanol, dem man bekannte Mengen Wasser zusetzt, wird eine Eichkurve aufgenommen. G. Denk

Die Analyse der gebräuchlichen chlorierten Lösungsmittel mittels UR-Absorption untersucht A. Berton[5]. Es werden folgende charakteristische Banden vorgeschlagen: Tetrachlorkohlenstoff: 12,67 und 13,02 μ, Perchloräthylen ($Cl_2C = CCl_2$): 11,03 und 12,86 μ, Trichloräthylen ($Cl_2C - CHCl$): 10,8, 11,9 und 12,8 μ, Dichloräthylen (ClHC = CHCl): 12,07 und 12,23 μ, Chloroform: 13,1 μ. Methylenchlorid (CH_2Cl_2): 13,43 und 14,2 μ, Dichloräthan (ClH_2C-CH_2Cl): 6,95, 7,8 und 8,15 μ und für Tetrachloräthan (HCl_2C-CCl_2H): 12,4, 12,7 und 13,5 μ. Die Kenntnis dieser charakteristischen Banden ermöglicht eine schnelle und einfache

[1] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals. New York und London 1950.

[2] Ryan, D. E.: Analyst **75**, 557 (1950); vgl. diese Z. **133**, 451 (1951).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1776 (1955); vgl. diese Z. **152**, 370 (1956).

[4] Chemist-Analyst **45**, 49—50 (1956). Escola de Engenharia, Porto Alegre (Brasilien).

[5] Chim. analytique **38**, 207—211 (1956).

qualitative Analyse. Die Fehler bei einer quantitativen Bestimmung gibt Verf. mit $\pm$ 2% an. Die Nachweisgrenzen der einzelnen Bestandteile betragen beim Trichloräthylen in Perchloräthylen 0,1% bei 0,3 mm Schichtdicke; bei den anderen etwa 0,5%. In Mischungen mit anderen üblichen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Xylole, Solventnaphtha [Schwerbenzin], Cyclohexan, gesättigte Kohlenwasserstoffe) ist wegen Überlagerung der Banden (Tab. im Orig.) eine vorhergehende Abtrennung notwendig. Einzelheiten der quantitativen UR-Analyse der chlorierten Lösungsmittel werden in einer späteren Arbeit mitgeteilt. H. SPECKER

Zur Analyse technischer Monoglyceride mit Perjodat beschreibt L. HARTMAN[1] ein modifiziertes Verfahren. Die Perjodsäure wird durch das im Handel leicht mit hohem Reinheitsgrad erhältliche Kaliumperjodat ersetzt, das in wenig 10 n Schwefelsäure gelöst und mit Essigsäure verdünnt ein brauchbares Oxydationsmittel ergibt. Zum Lösen der Monoglyceride benutzt man Chloroform, zu dem man ein Gemisch von Pyridin und Essigsäure fügt, so daß man ihre Zersetzung durch Schwefelsäure verhütet und Auflösung des nicht gebundenen Glycerins sichert. — *Ausführung. Perjodatreagens.* Man löst 2,8 g Kaliumperjodat (p. a.) in 50 ml leicht erwärmter 10 n Schwefelsäure, vermischt nach dem Erkalten mit 975 ml Eisessig und bewahrt das Reagens in brauner Schliffstopfenflasche auf. *Lösungsmittelgemisch.* 40 ml eines Pyridin-Essigsäuregemisches (1 + 1) + 160 ml Chloroform. — Der Gehalt der Proben an Monoglycerid und Glycerin muß angenähert bekannt sein oder in einem vorangehenden Versuch ermittelt werden, wobei zu beachten ist, daß die benutzten Perjodatmengen zur Oxydation von 0,16 g Monoglycerid oder 0,022 g Glycerin ausreichen. Man löst die Einwaage in 50 ml Lösungsmittelgemisch und verdünnt mit diesem zu 100 ml. *Monoglyceridbestimmung.* 25 ml der Lösung pipettiert man in einen 500 ml-Schliffstopfenkolben und versetzt mit 50 ml sauren Perjodatreagenses. Nach 30 min Stehen im Dunkeln fügt man 20 ml etwa 1 n Kaliumjodidlösung und 100 ml Wasser zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung (1%ige Stärkelösung als Indicator). Zur Blindwertbestimmung verfährt man in gleicher Weise mit der gleichen Lösungsmittelmenge anstatt der Probelösung. *Glycerin-Bestimmung.* 25 ml der Probelösung versetzt man in einem 500 ml-Kolben mit 100 ml Wasser unter häufigem Umrühren. Man fügt 25 ml wäßrige Kaliumperjodatlösung (3,5 g KJO_4 in 1 Liter Wasser) zu, beläßt 30 min im Dunkeln unter Umschütteln, gibt dann 20 ml etwa 1 n Kaliumjodidlösung und 25 ml 2 n Schwefelsäure zu und titriert. Zur Blindprobe nimmt man 25 ml Lösungsmittelgemisch. Es errechnen sich: Prozent Monoglycerid $= [(T - T_1) \cdot N \cdot 0{,}05M]/W$ und Prozent Glycerin $= T_1 \cdot N \cdot 2{,}302/W$. Hier bedeuten T Blindverbrauch - Probenverbrauch (Monoglycerid + Glycerin), T_1 — Blindverbrauch - Probenverbrauch (Glycerin), N Thiosulfatnormalität, M Molekulargewicht des Monoglycerids und W die Einwaage. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 0,5% für Monoglyceride und $\pm$ 0,2% für Glycerin. H. FREYTAG

Zur Bestimmung der Linol- und Linolensäure in Sojabohnenöl überprüften F. I. COLLINS und V. E. SEDGWICK[2] 3 verschiedene spektrophotometrische Verfahren. Als einfachste Methode erwies sich die Isomerisierung durch Erhitzen mit 11%igem KOH-Glycerin bei 180° C und Messung der Durchlässigkeit der isomerisierten Lösung in Methylalkohol bei 268 mμ (Linolensäure) und 233 mμ (Linolsäure) in Quarzküvetten. Die Originalarbeit enthält eine sehr ausführliche Vorschrift für die Durchführung der Analyse. H. MEYER

[1] Analyst 81, 67—68 (1956). Dptm. Scientif., Industr. Res., Wellington (Neu-Seeland).

[2] J. Amer. Oil Chemists' Soc. 33, 149—152 (1956). Dptm. Agricult., Urbana, Ill.

Untersuchung von styrolierten Ölsäuren. Um in styrolierten Ölsäuren und deren Estern die Anteile des mit den Ölsäuren verbundenen und des freien polymeren Styrols zu ermitteln, prüften E. G. Bobalek, J. R. Bradford, F. Leutner und R. Akiyama[1] die Zuverlässigkeit des Fraktionierungsverfahrens von F. Armitage und S. Kut[2] durch Anwendung von ^{14}C-markiertem Styrol bei der Herstellung der styrolierten Ölsäureprodukte nach. Es zeigte sich, daß nur bei dem von Armitage und Kut bei der Ausarbeitung ihrer Methode als Muster verwendeten Eläostearinsäure-Styrolprodukt die Fraktionierung durch Fällung der ölsäurehaltigen Komponente als Calciumsalz in wassergesättigtem Äthylacetat zu einer scharfen Trennung führt. In anderen Fällen dagegen, z. B. bei dem Reaktionsprodukt aus dehydriertem Ricinusöl und Styrol, erzielt man auf diese Weise eine unvollständige oder gar keine Trennung. F. Neumann

Über die Bestimmung des Stickstoffs in Kohlen nach der Kjeldahl-Methode berichten M. Dermelj und L. Strauch[3]. Sie zeigen, daß der von W. Lange und W. Winzen[4] zur Beschleunigung des Aufschlusses empfohlene Zusatz von Mangandioxyd leicht zu N-Verlusten (durch Oxydation von Ammoniak) führt. Sie empfehlen an Stelle dessen das Katalysatorgemisch aus 186 g Kaliumsulfat, 4 g Quecksilbersulfat und 0,8 g Selen, mit dem man eine Aufschlußtemperatur von 370° C und dementsprechend eine Verkürzung der Aufschlußzeit erreicht. Bei 1 g Einwaage und Zugabe von 9 g Katalysatorgemisch und 8 ml Schwefelsäure ist der Aufschluß meist in 25 min beendet. Der Analysenfehler ist nicht größer als $\pm$ 0,01%. K. Kainz

Die Verwendung von Bromwasser bei der Bestimmung von Schwefel in Kohle durch die Eschka-Methode[5] zur Oxydation geringer löslicher Sulfitmengen bezeichnen F. C. Marrison und R. A. Mott[6] als überflüssig, da bei den heute verwendeten Temperaturen des Bunsenbrenners (700° C) oder Muffelofens (800° C) alles Sulfit zu Sulfat oxydiert ist. Die Verff. berichten über Analysen von etwa 250 Kohlen, die mit und ohne Anwendung von Bromwasser in verschiedenen Laboratorien durchgeführt worden sind. Die Ergebnisse bestätigen die geäußerte Ansicht. H. Pluskal

Die Verwendung von 4-Amino-4′-chlordiphenylhydrochlorid zur Bestimmung von Schwefel in Kohlen wird von H. C. Wilkinson[7] vorgeschlagen. Nach der üblichen Verbrennung der Probe in der Bombe wird der Rückstand herausgelöst und die Lösung im Meßkolben auf 250 ml verdünnt. 100 ml davon werden zur Maskierung von Eisen und Aluminium mit 10 ml Weinsäurelösung (15 g/l) versetzt und anschließend wird das Sulfat mit 60 ml der warmen Reagenslösung (s. u.) gefällt[8]. Nach 20 min wird durch eine Schicht von Filtrierpapierbrei filtriert, erst mit 5—10 ml Wasser und dann mit einer gesättigten Lösung von 4-Amino-4′-chlordiphenylsulfat gewaschen, bis der Niederschlag chloridfrei ist. Niederschlag und Papierbrei

[1] Analyt. Chemistry **28**, 906—908 (1956). Case Inst. Technol., Cleveland, Ohio.

[2] Off. Digest. Federat. Paint Varnish Product. Clubs **333**, 671 (1952); Paint Varnish Product. **43**, 33 (1953).

[3] Bull. scient. Conseil Acad. R. P. F. Yougosl. **2**, 104—105 (1056). „Boris Kidrič" Akademie, Ljubljana (Jugoslavien).

[4] Glückauf **89**, 324 (1953).

[5] Eschka, A.: Österr. Z. Berg.- u. Hüttenwes. **22**, 11 (1874).

[6] Chem. and Ind. **1956**, 715—716.

[7] Analyst (London) **81**, 9—11 (1956). Britisch Coke Res. Association, London W 1.

[8] Vgl. dazu Belcher, R., A. J. Nutten and W. I. Stephen: J. chem. Soc. (London) **1953**, 1334. — Belcher, R., A. J. Nutten, E. Parry and W. I. Stephen: Analyst (London) **81**, 4 (1956); vgl. diese Z. **143**, 132 (1954); **154**, 151 (1957).

werden mit Wasser in ein Becherglas gebracht und durch Rühren sorgfältig zerteilt. Die Aufschlämmung wird 1 min gekocht und dann mit 0,1 n Natronlauge gegen einen Mischindicator aus 3 Volumteilen einer 0,04%igen Lösung des Natriumsalzes von Phenolrot und 2 Volumteilen einer 0,04%igen Lösung des Natriumsalzes von Bromthymolblau titriert. Bei der ersten Purpurfärbung wird wieder aufgekocht und dann weiter Natronlauge zugegeben, bis die Farbe bestehen bleibt. — Zur Darstellung der Reagenslösung werden 4,8 g 4-Amino-4′-chlordiphenylhydrochlorid in etwa 800 ml heißem Wasser + 50 ml 1 n Salzsäure gelöst. Es wird heiß filtriert und zum Liter aufgefüllt; die Lösung ist gegen Sauerstoff empfindlich. G. Denk

Zur Bestimmung des Teergehaltes im Schwelkoks und in Braunkohlenbriketts beschreiben R. Herrmann und F. Obendorf[1] eine Schnellmethode. Nach entsprechender Aufbereitung wird das zu untersuchende Produkt in einer Glasretorte von 5 cm Durchmesser mit eingesetztem Thermometer mit bestimmter Erhitzungsgeschwindigkeit auf 520° C gebracht. Die flüchtigen Bestandteile destillieren in eine mit Wasser gekühlte Vorlage, in der sich die flüssigen Anteile kondensieren, während die gasförmigen Anteile durch ein enges Rohr entweichen und abgetrennt werden. Nach beendeter Destillation wird der gesamte Flüssigkeitsanteil durch Wägung bestimmt. Dann löst man den Teer in einer entsprechenden Benzinfraktion und mißt die wäßrige Schicht in einem graduierten Röhrchen. Die Erhitzungszeit beträgt 20 min. Die Übereinstimmung mit dem klassischen Verfahren nach Fischer[2] ist in bezug auf den Gehalt an Teer und Schwelwasser gut. Die gefundenen Ausbeuten an Koks bei Braunkohlenbriketts liegen bis zu 10% niedriger und stehen in besserer Übereinstimmung mit den betrieblichen Koksausbeuten im Lurgi-Ofen. H. Pluskal

Beiträge zur analytischen Bestimmung des Staub- und Aschegehalts von Braunkohlenschwelteer liefern W. Greber und O. Glienke[3] Die Asche stammt z. T. aus den anorganischen Bestandteilen des Staubes, z. T. liegt sie als „lösliche Asche", z. B. als Eisen- oder Calciumphenolat, vor. (Unter löslicher Asche versteht man nach den Angaben der Verff. die anorganischen Bestandteile, die nicht durch den natürlichen Filterkuchen, der über einer G 5-Fritte entsteht, zurückgehalten werden. Das Filtrat ist mikroskopisch auf Abwesenheit von Feststoffen zu prüfen.) Da es für die Teeraufbereitung wichtig ist, die Verteilung zwischen anorganischen Bestandteilen im Filterkuchen und löslicher Asche zu kennen (die lösliche Asche wird mit dem Kondensat aus dem Teer ausgewaschen, der Staub dagegen durch Zentrifugieren und Filterpressen entfernt), wird ein Analysengang zur Festlegung der einzelnen Aschegehalte beschrieben. 1. Gesamtasche: Etwa 100 g Teer werden in einer Quarzschale verbrannt und der Rückstand in einem elektrischen Glühofen bei 800° C verascht. 2. Filterrückstand (organische und anorganische Feststoffe): Je nach Aschegehalt werden 100—300 g Teer bei 80° C im Trockenschrank durch eine 17-G 5-Fritte in eine saubere Saugflasche filtriert (normales Vakuum), Teerflasche und Filterkuchen mit Xylol nachgewaschen; die Fritte wird bei 120—140° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 3. Asche im Filterrückstand (anorganische Feststoffe): Der Filterkuchen wird von der Fritte gelöst und ein aliquoter Teil davon in einer Quarzschale verascht. 4. Brennbares im Filterkuchen (organische Feststoffe): Differenz zwischen 2. und 3. 5. Filtratasche (gelöste anorganische Stoffe): Das gesamte Filtrat von 2., einschließlich Waschxylol,

[1] Chem. Techn. 8, 331—333 (1956). Böhlen.

[2] Fischer, F., und H. Schrader: Brennstoff-Chem. 1, 60 (1920); vgl. diese Z. 64, 122 (1924).

[3] Chem. Techn. 8, 141—145 (1956).

wird in einer Quarzschale verbrannt und verascht. 6. Anorganische Stoffe, insgesamt: Summe von 3. und 5. — Der empfohlene Analysengang ist in der Originalarbeit an Hand von Betriebsproben verschiedener Teere erläutert. K. Machner

Zur Abtrennung saurer oder basischer Anteile in Steinkohlenteer und Pech hat J. D. Brooks[1] eine *Ionenaustauscher-Methode* ausgearbeitet. Als Lösungsmittel dient eine Mischung aus 57 Teilen Äthanol, 40 Teilen Benzol und 3 Teilen Wasser. Zur Abtrennung der Basen läßt man die Lösung des Teers oder Pechs in diesem Lösungsmittelgemisch langsam durch eine mit einem stark sauren Kationenaustauscher (Zeokarb 225) gefüllte Säule fließen. Der Austauscher wird vorher mit wäßriger Salzsäure in die H-Form übergeführt und mit dem Lösungsmittel säurefrei gewaschen. Die abfließende Lösung passiert dann zur Abtrennung der Säuren eine Säule mit einem Anionenaustauscher (Deacidite FF). Das Eluat aus dieser Säule enthält die neutrale Ölfraktion. Aus dem Kationenaustauscher entfernt man die basischen Anteile durch Elution mit einer Mischung aus 57 Teilen Äthanol, 37 Teilen Benzol und 6 Teilen 5 n Salzsäure. Die Salzsäure entfernt man durch Behandlung mit frischem Anionenaustauscher. Die sauren Anteile werden aus dem Anionenaustauscher mit der entsprechenden Mischung wie oben eluiert, die aber, an Stelle der 5 n Salzsäure 8 n Natronlauge enthält. Die überschüssige Natronlauge wird durch Behandlung mit frischem Kationenaustauscher entfernt. Die auf diese Art gefundenen Gehalte an sauren, neutralen und basischen Bestandteilen stehen bei Teer in gutem, bei Pech in weniger gutem Einklang mit den Ergebnissen der üblichen Extraktionsaufteilung. Die Differenzen sind darauf zurückzuführen, daß der Anionenaustauscher die Phenole von hohem Molekulargewicht bevorzugt festhält. K. Brodersen

Zur quantitativen Analyse der Xylidinfraktion von Kohlenteeren eignet sich ein von S. Tanaka, H. Arakawa und K. Yoshimura[2] beschriebenes ultrarotspektrometrisches Verfahren, das im Anschluß an die chemische Abtrennung der Phenole und tertiären Stickstoffbasen durchgeführt wird. (Anm. d. Ref.: Abweichend von der Originalarbeit ist im vorliegenden Referat die Bezifferung der Ringsubstitution bei den Xylidinen entsprechend den Genfer Nomenklaturvorschlägen vorgenommen.) Die Verff. bedienen sich dazu folgender Schlüsselbanden: 1,3,5-Xylidin: 12,11 μ; 1,2,4-Xylidin: 12,35 μ; 1,3,4-Xylidin: 12,39 μ; 1,2,5-Xylidin: 12,57 μ; 1,2,3-Xylidin: 12,97 μ; 1,2,6-Xylidin: 13,14 μ. Die Spektren der reinen Substanzen sind im Original abgebildet. Die aus ihnen gewonnenen Eichkurven für die Schlüsselbanden verlaufen ebenso wie die Korrekturkurven für die Absorption der übrigen Komponenten bei den Schlüsselwellenlängen bis zu Konzentrationen von 40 mg/ml linear. Das Verfahren wurde bei der Analyse von vier Teerproben geprüft. Dabei wurden 33—40% 1,3,5-Xylidin, 18—21% 1,2,4-Xylidin, 12—18% 1,2,3-Xylidin, 13—17% 1,3,4-Xylidin, 11—13% 1,2,5-Xylidin und 0—3% 1,2,6-Xylidin gefunden. H. Specker

Zur Bestimmung von Verdampfungsverlusten bei Petroleumprodukten, die einer längeren Lagerung ausgesetzt waren, haben J. Holowchak und E. L. Baldeschwieler[3] zwei Methoden ausgearbeitet, mit deren Hilfe es im Laboratorium auf einfache Weise gelingt, den Verdampfungsverlust genau zu ermitteln. Bei dem ersten Verfahren läßt man eine gemessene Menge trockener Luft bei konstanter

[1] Chem. and Ind. 1956, 316—317. Coal Res. Sect., C.S.I.R.O., Sidney (Austr.).

[2] Jap. Analyst 5, 145—149 (1956) [Japanisch]. (Mit engl. Zus. fass.) Univ. Tokyo und Kawasaki Iron Works, Nihon Kokan Comp. (Japan).

[3] Analyt. Chemistry 27, 1941—1947 (1955). Esso Res. and Engineering Co., Linden, N. J. (USA).

Temperatur langsam durch eine bekannte Menge des Kohlenwasserstoffgemisches strömen, so daß eine Sättigung der Luft mit den Kohlenwasserstoffdämpfen erreicht wird. Mit steigendem Verdampfungsverlust sinkt der Dampfdruck der Probe. Das Absinken des Dampfdruckes wird gemessen und in Abhängigkeit zum prozentualen Verdampfungsverlust der Probe aufgezeichnet. Man erhält eine Gerade. Durch Aufstellen entsprechender Kurven sowohl vor als auch nach der Lagerung kann der Verdampfungsverlust bestimmt werden, der während Lagerung und Transport eingetreten ist. Man erhält zwei Kurven, die, je nach Größe des Verlustes mehr oder weniger weit voneinander entfernt, parallel verlaufen. Der horizontale Abstand zwischen den beiden Kurven gibt den prozentualen Verlust an, der durch Verdunstung entstanden ist. — Beim zweiten Verfahren wird die Dichte des Kohlenwasserstoffgemisches bestimmt, die mit steigendem Verdampfungsverlust zunimmt. Es wird eine Dichtekurve in Abhängigkeit zum Verdampfungsverlust aufgestellt. Das gut gekühlte Kohlenwasserstoffgemisch (etwa 1500 ml) wird in einen gewogenen Kolben eingebracht. Nachdem der Kolbeninhalt sich auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird die erste Dichtebestimmung auf 5 Stellen genau durchgeführt. Die Probe wird durch eine hypodermische Nadel in das Pyknometer übergeführt. Dann wird etwa 1 Std lang mit einer Fließgeschwindigkeit von 500 bis 600 ml/min Luft über die Probe geleitet. Der Gewichtsverlust, der durch Verdunstung eingetreten ist, wird durch Zurückwiegen des Kolbens ermittelt. Anschließend wird die entsprechende Dichtebestimmung durchgeführt. Das Verfahren wird noch einige Male wiederholt, bis ein Verdampfungsverlust von 4—6% eingetreten ist. Wegen der Einzelheiten in der Durchführung der Verfahren kann auf die ausführliche Beschreibung in der Originalarbeit verwiesen werden. — Beide Verfahren sind genau und allgemein anwendbar. Nach der Dampfdruckmethode sollen sich noch Verdampfungsverluste von 0,04%, nach der Dichtemethode von 0,01% genau bestimmen lassen. K. Machner

Zur Bestimmung von Bleitetraäthyl in Benzin benutzen A. Ferro und C. P. Galotto[1] die Röntgenstrahlenabsorption. Die neue Methode ist rascher und einfacher als chemische Verfahren und auch von höherer Genauigkeit. Sie besteht in der Anwendung einer durch einen Natriumchloridkristall monochromatisierten Röntgenstrahlung und Messung ihrer Intensität mit Hilfe eines Geiger-Zählers, der mit einem Schreibgerät („Scaler") verbunden ist. Benutzt wird die K-Strahlung einer Molybdänröhre, an die eine 18 KV-Spannung angelegt ist (Gerät der General Electric, Typ XRD3). Die untere Grenze der emittierten Strahlung entspricht $\lambda = 0{,}686$ Å. Die monochromatische Strahlung fällt durch eine mit dem zu prüfenden Benzin gefüllte zylindrische Zelle, die 3,81 cm lang ist und ein Volumen von 3,75 ml aufweist. Man stellt sie aus Glimmerfolien her. Die Eichkurve konstruiert man durch Auftragen der Bleimenge als Funktion des Verhältnisses der Zählerergebnisse des Maximums und Minimums des Absorptionssprungs. Die Bestimmungen sind mit einem Fehler von etwa 2‰ behaftet und binnen 30 min ausführbar. H. Freytag

Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von höher siedenden Anteilen in Flugzeugbenzin nutzen J. A. Krynitsky und W. D. Garrett[2] die folgende Erscheinung aus: Taucht man einen Filtrierpapierstreifen an einem Ende in Benzin, so steigt dieses im Papier auf. Bläst man einen Luftstrom dagegen, so verdunsten die niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe, und die schwerflüchtigen Bestandteile reichern sich in einer Zone an, die um so höher liegt, je größer deren Menge ist. Um die Zone sichtbar zu machen, versetzt man das zu prüfende Benzin

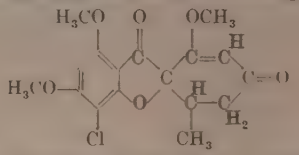
[1] Ann. Chimica 45, 1234—1243 (1955). Univ. Messina (Italien).

[2] Analyt. Chemistry 28, 967 –971 (1956). Naval Res. Lab., Washington, D. C.

mit wenigen Tropfen der 5%igen Benzollösung eines öllöslichen Farbstoffs, z. B. mit Ölorange Nr. 4 (Geigy). Die „Kriechhöhe" nimmt deutlich mit steigender Temperatur und in geringerem Maße mit wachsender Feuchtigkeit der Luft ab. Unter sonst gleichen Bedingungen ist sie annähernd proportional dem Logarithmus der Konzentration an schwer flüchtigem Öl, weshalb die Methode hauptsächlich bei niedrigem Schwerölgehalt gut brauchbare Ergebnisse liefert. Zur praktischen Durchführung haben die Verff. eine Art Windkanal (2 Abb. im Original) gebaut, durch den ein Ventilator während einer Stunde Luft mit einer Geschwindigkeit von etwa 100 m/min an dem Papierstreifen (Whatman-Chromatographiepapier) vorbeisaugt. F. Neumann

Schädlingsbekämpfungsmittel. *Zum Nachweis und zur Bestimmung von 1, 1, 2, 3, 4, 5, 6.-Heptachlorcyclohexan in 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorcyclohexan* entchlort man nach V. Šedivec[1] mit Zink[2] und bestimmt in dem Reaktionsprodukt das aus der Heptaverbindung entstandene Chlorbenzol neben dem aus der Hexaverbindung gebildeten Benzol nach dem früher angegebenen photometrischen Verfahren[3]. 0,5% Heptachlorcyclohexan können noch in technischem Hexachlorcyclohexan nachgewiesen werden. Wegen des nicht ganz vollständigen Verlaufs der Entchlorung sind die Ergebnisse der quantitativen Analyse um durchschnittlich etwa 5% zu niedrig. Octachlorcyclohexan, Dichlor- und Trichlorbenzol stören die Bestimmung nicht (zum Unterschied von den Verhältnissen bei dem refraktometrischen Verfahren[2]). Anwesendes Chlorbenzol muß vor der Analyse entfernt werden, indem man die Probe längere Zeit im Vakuumexsiccator beläßt. Bestimmung des von vornherein vorhandenen Chlorbenzols siehe unten. — *Ausführung.* Man löst 0,05—0,2 g der sorgfältig getrockneten Probe unter Erwärmen in Eisessig und füllt nach dem Abkühlen mit Eisessig auf 10 ml auf. 5 oder 10 ml dieser Lösung versetzt man mit 1—2 g feinem Zinkpulver, mischt, läßt zuerst 15 min bei Raumtemperatur, dann 15 min bei 60—70° C unter öfterem Durchmischen stehen, und entfernt dann das überschüssige Zink durch Filtrieren oder Zentrifugieren. 0,2 ml der klaren Lösung werden dann nitriert und zur Bestimmung des Chlorbenzols wie früher beschrieben weiterbehandelt[3]. — In der Probe etwa von vornherein vorhandenes *Chlorbenzol* kann man bestimmen, indem man die Probe ohne zu entchloren nitriert. Hepta- und Hexachlorbenzol stören nicht. A. Kurtenacker

Die spektralphotometrische Bestimmung des Griseofulvins, eines Fungicides von nebenstehender Struktur, das aus Kulturen von „Penicillium griseofulvum Dierckx



und anderen Penicilliumarten gewonnen werden kann, beschreiben G. C. Ashton und A. P. Brown[4]. Bestimmungsgrundlage ist ein schmales, steiles UV-Absorptionsband des reinen Griseofulvins, dessen Maximum in wäßrigem Dimethylformamid

[1] Chem. Listy **50**, 756–759 (1956) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 960–964 (1956). Inst. Arbeitshyg. u. Berufskrankh. Prag (ČSR).

[2] Nakazima, M., u. Mitarb., Botyu-Kagaku **16**, 107, 183 (1951). — Riemschneider, R., R. Claus und H. Schneider: Anzeiger f. Schädlingskunde **25**, 89 (1952).

[3] Šedivec, V.: Chem. Listy **50**, 752 (1956); vgl. diese Z. **154**, 379 (1957).

[4] Analyst **81**, 220–224 (1956). Glaxo Labs. Ltd., Sefton Park, Stoke Poges, Bucks. (England).

bei 295,7 mμ, in Butylacetat bei 289,25 mμ und in Methanol bei 291,5 mμ liegt. Die zugehörigen Extinktionswerte $E^{1\,\%}_{1\,cm}$ sind 705, 705 und 680. Zur Bestimmung wird das Griseofulvin aus einer Probe von 5 ml der Kulturflüssigkeit zweimal mit je 20 ml Butylacetat jeweils 2 min lang extrahiert. Man verdünnt die vereinigten Extrakte mit Butylacetat auf 100 ml und photometriert bei 288, 290, 292, 294, 296, 298 und 300 mμ gegen reines Butylacetat. Die resultierende Absorptionskurve ist durch die Absorption unbekannter, gemeinsam mit dem Griseofulvin extrahierter Begleitstoffe verfälscht. Man eliminiert ihren Einfluß rechnerisch mit Hilfe von sieben Korrekturkoeffizienten, die aus der Absorption reiner Standardproben ermittelt werden. Die relativen Standardabweichungen sind mit 2,4% und 1,6% angegeben.

Zur Kontrolle der vorstehend beschriebenen photometrischen Bestimmung von Griseofulvin benutzt G. C. Ashton[1] die *radiometrische Bestimmung des Chlor-36-Griseofulvins*. Aus der Nährsalzlösung, die $K^{36}Cl$ enthält, wird nach dem üblichen Verfahren[2] das Chlor-36-Griseofulvin mit 45%iger Ausbeute gewonnen. — *Arbeitsweise.* Die wäßrige Nährsalzlösung, die 100—150 mg Griseofulvin enthält, wird viermal mit dem gleichen Volumen Äther extrahiert und filtriert. Dann löst man 50 mg des radioaktiven Griseofulvins in 5 ml Dimethylformamid und gibt zu dieser Lösung 100 ml des filtrierten Ätherextraktes. Man dampft den Äther ab und versetzt den Rückstand mit der 8 -10fachen Menge Wasser. Das ausgefallene Griseofulvin wird filtriert, bei 100° C getrocknet und in 3 ml Benzol unter Erwärmen gelöst. Man bringt dann diese Lösung auf eine vorbehandelte Säule von Al_2O_3 und eluiert mit einer Mischung von 99 Teilen Benzol und 1 Teil Äthanol. Man erkennt den Durchbruch des Griseofulvins an der blauen Fluorescenz. Der Rückstand des Eluates wird nach dem Vertreiben des Benzols im Luftstrom in 2 ml Dimethylformamid gelöst, mit 25—30 ml Wasser ausgefällt, filtriert, mit Äther gewaschen und bei 150° C getrocknet. Von dem fein gemörserten Pulver bringt man 30 mg in ein Geiger-Müller-Zählrohr (Type EHM 2 S für β-Strahler) und mißt die Aktivität. Ein Vergleich mit einer Standardprobe des markierten Chlor-36-Griseofulvins ergibt den Gehalt der Probe. Eine praktische Bedeutung für Routineanalysen hat diese Methode nicht; sie leistet aber wertvolle Hilfe zur Bestätigung anderer, besonders photometrischer Bestimmungsverfahren.

In zwei weiteren Arbeiten behandeln G. C. Ashton und J. P. R. Tootill[3, 4] *die mathematischen Grundlagen des Korrekturverfahrens*, das sie zur Eliminierung der Untergrundabsorption bei der spektralphotometrischen Bestimmung von Griseofulvin benutzt haben. Es ist unter gewissen Voraussetzungen allgemein anwendbar, nämlich wenn der Verlauf der Untergrundabsorption sich durch eine quadratische Funktion annähern läßt oder zumindest im interessiernden Bereich nicht komplexer ist als die Absorption der zu bestimmenden Substanz. Wegen der mathematischen Einzelheiten muß auf die Originale verwiesen werden.

H. Specker

Für den qualitativen Nachweis von 9 Halogen-Insecticiden (Chlordan, Methoxychlor, Toxaphen, DDD, DDT, Heptachlor, Aldrin, Dieldrin und Endrin) beschreibt D. P. Johnson[5] eine Reihe von Farbreaktionen. Es handelt sich um schnell und

[1] Analyst **81**, 228—231 (1956).

[2] British Patent Application No. 9012/55.

[3] Analyst **81**, 225—227 (1956).

[4] Analyst **81**, 232—238 (1956).

[5] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 490—497 (1956). North Carolina Departm. of Agric., Raleigh, N. C. (USA).

einfach durchzuführende Reaktionen, doch müssen zahlreiche Einzelheiten beachtet werden, über die im Original nachzulesen ist. Hier sei nur eine Übersicht über die Reagentien und die zu beobachtenden Färbungen wiedergegeben.

Tabelle 1

Insecticid	Lösungsm.	Reagentien	Färbung	Störungen
Chlordan	n-Hexan	Äthylenglykol + Pyridin	weinrot	keine
Methoxychlor	Äther	85%ige Schwefelsäure	rot	keine
Toxaphen	n-Hexan	Pyridin + methanol. Kalilauge	rot	Stroban
DDD	A) n-Hexan	Schwefelsäure + Salpetersäure	rot	Methoxychlor
	B) n-Hexan	Schwefelsäure + Essigsäureanhydrid	orange	keine
DDT	Tetrachlorkohlenst.	Schwefelsäure + Salpetersäure	grün	keine
Heptachlor	A) Benzol	Pyridin + Anilin	grün	keine
	B) Benzol	Methanol. Kalilauge	purpur	keine
Aldrin	A) Xylol	rauch. Schwefelsre.	rot	Dieldrin, Endrin
	B) Benzol + Xylol	rauch. Schwefelsre.	rot	keine
Dieldrin	A) Xylol	rauch. Schwefelsre.	rot	keine
	B) Benzol	Äthanol. Natronlauge + Schwefel	rosa	Endrin
Endrin	A) Xylol	rauch. Schwefelsre.	rot	Aldrin, Dieldrin
	B) n-Hexan	konz. Schwefelsre. + Salpetersäure	rote und grüne Farb.	keine
	C) Benzol	Äthanol. Natronlauge + Schwefel	rosa	Dieldrin

Aramite [2(p-tert-Butylphenoxy)-isopropyl-2-chlor-äthylsulfit], *Captan* (N-Trichlormethylmercapto-4-cyclohexen-1,2-dicarboximid), *Dieldrin*, *Lindan*, *Spergon* (Chloranil) und *Tritisan* (Pentachlornitrobenzol) lassen sich nach L. C. Mitchell[1] papierchromatographisch trennen und identifizieren. Hierbei wird im wesentlichen ein Verfahren benutzt, das der gleiche Autor für organische halogenhaltige Insecticide beschrieben hat[2]. Aramite, Tritisan und Dieldrin lassen sich jedoch nur erkennen, wenn die früher benutzte 1 n Kalilauge durch 2 n Kalilauge mit Zusatz von 10% Glycerin ersetzt und wenn dann mindestens $1\frac{1}{2}$ Std auf 160—165° C erhitzt wird. Die unerläßliche Entfernung des Glycerins vor den weiteren Operationen erfordert einige Kunstgriffe, über die im Original nachzulesen ist. Optimale Trennung ergaben 20 Vol.-%ige ätherische Lösung von Essigsäureanhydrid als unbewegliche, n-Heptan als bewegliche Phase. Eine

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 484—489 (1956). Food a. Drug Admin., Washington 25, D. C. (USA).

[2] Mitchell, L. C.: J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 920 (1952); **36**, 553, 1183 (1953); **37**, 216, 530, 996 (1954); vgl. diese Z. **140**, 58 (1953); **141**, 385 (1954); **144**, 72 (1955); **145**, 152 (1955); **147**, 385 (1955).

andere Lösungsmittelkombination besteht aus gereinigtem Sojaöl und 95%igem Äthanol. Beide Systeme ergeben aber verschiedene Chromatogramme, die im Original wiedergegeben sind. W. Fischer

Zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung einiger organischer Säurehalogenide und Säureanhydride, sowie von Phosphor- und Phosphorfluorverbindungen, die als *Insecticide* dienen, eignet sich nach D. J. Marsh und E. Neale[1] die Reaktion mit Wasserstoffperoxyd und o-Dianisidin oder ähnlichen aromatischen Verbindungen. Dabei bildet sich zunächst eine Peroxysäure, welche das Dianisidin zu einer gefärbten Verbindung oxydiert. — *Ausführung.* Reagentien. a) 16,0 g KH_2PO_4 + 9,0 g KOH löst man mit Wasser zu 1 l und verdünnt mit der gleichen Menge Aceton. Das Aceton wird gereinigt, indem man es 14 Tage lang unter gelegentlichem Umschütteln über $KMnO_4$ stehen läßt, filtriert und destilliert, wobei die ersten und letzten 5% des Destillats verworfen werden. — b) 1%ige Lösung von H_2O_2. — c) 1,3 g reines o-Dianisidin löst man in 100 ml Wasser. Die Lösung muß im Dunkeln aufbewahrt und wöchentlich frisch bereitet werden. — *Bestimmung von Isopropylmethylphosphorfluorid (Sarin).* 20 ml einer frisch bereiteten Mischung aus 23 ml a + 1 ml b + 1 ml c versetzt man mit der Lösung von Sarin in Isopropanol, verdünnt mit Reagensmischung im Meßkolben auf 25 ml und mißt nach 10 min die Farbintensität im Photometer mit 1 cm-Zelle und Violettfilter. Als Vergleichslösung wird die Reagensmischung verwendet. — Für die *Bestimmung von Diisopropylphosphorfluorid (DFP) und Tetraäthylpyrophosphat (TEPP)* besteht die Reagensmischung aus 23 ml a + 3 ml b + 1 ml c; die Ablesung wird erst nach 30 bzw. 20 min vorgenommen. — Mit Lösungen bekannten Gehalts wird eine Eichkurve aufgenommen. G. Denk

Eine photometrische Bestimmungsmethode für Furacin (5-Nitro-2-furaldehydsemicarbazon) und Furoxon [N-(5-Nitro-2-furfuryliden)-3-amino-2-oxazolidon] in Futtermitteln beschreiben J. A. Buzard, V. R. Ells und M. F. Paul[2]. Beide Verbindungen erlangen steigende Bedeutung in der Prophylaxe der Kokziodiose bzw. der Histomoniase, Hexamitiase und Salmonellosen. Die Bestimmung beruht auf der Bildung des 5-Nitrofurfuralphenylhydrazons, Extraktion mit Toluol und photometrischer Messung des Extraktes bei 440 mμ. — *Arbeitsweise.* (Für Gehalte bis 0,022%): 4,55 bzw. 9,1 g einer zerkleinerten Probe werden in einer Stöpselflasche mit 70 ml absolutem Alkohol versetzt und bei gedämpftem Glühlicht (UV-Licht bewirkt Zersetzung) 1 Std für die Furacin- und 3 Std für die Furoxonbestimmung im Wasserbad bei 55—60° C geschüttelt. Man filtriert in einen 100 ml-Meßkolben, wäscht Probe und Filter mit absolutem Alkohol nach und füllt zur Marke auf. Davon werden 8 ml abpipettiert und mit 1 ml 1,5%iger Phenylhydrazinhydrochloridlösung und 1 ml 10 n Salzsäure versetzt. Man erwärmt 25 min bei 70° C auf dem Wasserbad und extrahiert nach dem Abkühlen mit 10 ml Toluol. Der Extrakt wird dann zentrifugiert und die Absorption bei 440 mμ gegen reines Toluol gemessen. Zur Berechnung des Furacin- oder Furoxongehaltes wird der Blindwert derselben gleichartig behandelten Futtermittelprobe ohne Furacin bzw. Furoxon von dem gemessenen Absorptionswert abgezogen. Steht kein Vergleichsfutter zur Verfügung, dann wird ein aliquoter Teil des alkoholischen Extraktes vor der Zugabe von Phenylhydrazinhydrochlorid mit Natriumdithionit versetzt; dadurch wird das vorhandene Furacin oder Furoxon zerstört. Die Standardlösungen zur Aufstellung der Eichkurven werden aus einer Lösung von 50 mg reinem Furacin bzw.

[1] Chem. and Ind. **1956**, 494—495. Chem. Defence Exper. Establ., Ministry of Suppley, Porton Down, Wilts. (England).

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 512—518 (1956). Norwich Pharmacal Co., Norwich, N. Y. (USA).

Furoxon in Dimethylformamid durch Verdünnen mit 50%igem Alkohol hergestellt. Die Methode ist bei entsprechender Verdünnung des Extraktes von 0,0055—11% anwendbar. Die Standardabweichung wird aus 38 (Furacin) bzw. 61 (Furoxon) Versuchswerten mit 4,8% und 7,1% angegeben. H. SPECKER

Über die Bestimmung von Hydroxyalkylgruppen in Glykol-Stärke-Äthern berichtet H. J. LORTZ[1] in Fortsetzung einer Arbeit von P. W. MORGAN[2], der feststellte, daß Glykoläther beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure nicht nur Äthyljodid, sondern auch Äthylen ergeben, so daß für den Hydroxyalkylgehalt der Wert, der aus der Summe beider Komponenten resultiert, signifikant ist. Verf. schlägt eine modifizierte Methoxylapparatur vor, die noch eine zusätzliche Vorlage zur Absorption von Äthylen besitzt. — *Beschickung der Vorlagen.* Wäscher (für HJ-Dämpfe): 5%ige wäßrige Cadmiumsulfatlösung, in der 0,5 g Phosphor suspendiert sind; 1. Vorlage (für Äthyljodid): 0,02 n alkohol. Silbernitratlösung (10 ml); 2. Vorlage (für Äthylen): 10 ml Bromlösung (2 ml Brom + 10 g Kaliumbromid + 600 ml Eisessig, gestellt gegen 0,05 n Thiosulfatlösung). Zur Vermeidung von Bromverlusten ist eine Falle mit Kaliumjodidlösung (10%ig, 15 ml) angeschlossen. — *Durchführung der Bestimmung.* 1 g Probe (Hydroxyalkylgehalt 1—3%) werden im 100 ml-Reaktionskolben mit 40 ml Jodwasserstoffsäure (D 1,7, Sp.: 126—127° C, frei von Hypophosphit und Phosphin) gekocht. Zur Abtrennung des entstehenden Äthyljodids und Äthylens leitet man Kohlendioxyd (1 Blase je sec) durch. Nach einstünd. Kochen wird zunächst die Vorlage mit Bromlösung abgenommen, der Inhalt in einen Kolben, in dem sich 1 g Kaliumjodid + 150 ml Wasser befinden, abgelassen und das ausgeschiedene Jod mit 0,05 n Thiosulfatlösung gegen Stärke zurücktitriert. Sodann nimmt man die Falle mit alkohol. Silbernitratlösung ab und bestimmt den Silberüberschuß mit 0,05 n Ammoniumrhodanidlösung (Indicator: 3 ml ges. Lösung Eisen(III)-sulfat). Aus der Differenz zwischen vorgelegter und rücktitrierter Lösung ergibt sich die Menge Alkyljodid bzw. Äthylen und damit der Hydroxyalkylgehalt. G. KAINZ

Für die Bestimmung der Dialdehydgruppen von perjodatoxydierter Maisstärke geben J. C. RANKIN und C. L. MEHLTRETTER[3] zwei weitere Methoden[4] an, nämlich die Reduktion der Oxogruppen mit Natriumborhydrid oder die vollständige Oxydation der etwa noch unveränderten Anhydroglucosereste mittels Perjodat. — *a) Natriumborhydrid-Methode* (vgl. auch B. LINDBERG und O. THEANDER[5]). Die hierzu nötige Apparatur besteht aus einem 100 ml-Reaktionskolben mit Tropftrichter und einer damit verbundenen 100 ml-Gasbürette (+ Niveaugefäß). 100 mg Probe + 4 ml 0,1 m Borsäurelösung werden in das Reaktionsgefäß gebracht und die Gasbürette zur Gänze mit Wasser gefüllt. Unter Senken des Niveaugefäßes läßt man aus dem Tropftrichter 3 ml Natriumborhydridlösung (500 mg Hydrid in 50 ml 0,1 n Natronlauge) eintropfen und spült mit 3 ml Wasser nach. Nach 2stündiger Reduktion zersetzt man das überschüssige Hydrid mit 3 ml 2 n Schwefelsäure und mißt das entwickelte Wasserstoffvolumen. In analoger Weise wird eine Gehaltsbestimmung von 3 ml Hydridlösung durchgeführt. Die Differenz ergibt die zur Reduktion der Dialdehydgruppen verbrauchte Menge Wasserstoff. — *b) Bestimmung durch Perjodatoxydation.* 200 mg Probe werden mit 200 ml 0,007 m Per-

[1] Analyt. Chemistry **28**, 892—895 (1956). Penick & Ford, Ltd., Cedar Rapids, Iowa.

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 500 (1946).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1012—1014 (1956). North. Utiliz. Res. Branch, Peoria, Ill.

[4] Über die Bestimmung auf Grund des Alkaliverbrauchs vgl. B. T. HOFREITER, B. H. ALEXANDER und I. A. WOLFF, Analyt. Chemistry **27**, 1930 (1955); vgl. diese Z. **153**, 377 (1956).

[5] Svensk Papperstidn. **57**, 83 (1954).

jodatlösung versetzt. Alle 24 Std bestimmt man den Perjodatgehalt, bis Konstanz erreicht ist (bis zu 10 Tagen). Die Differenz zwischen dem tatsächlich gefundenen Verbrauch und dem theoretisch je Anhydroglucosecinheit berechneten Perjodatverbrauch ist äquivalent dem Dialdehydgehalt. Die Resultate beider Methoden stimmen auf 1% überein. G. KAINZ

Zur Bestimmung der Carbonylgruppen in oxydierter Cellulose verbessert U. STRÖLE[1] die Hydroxylaminmethode von E. K. GLADDING und C. B. PURVES[2] bzw. von B. MEESOOK und C. B. PURVES[3] und die Natriumborhydridmethode von B. LINDBERG und A. MISIORNY[4] bzw. B. LINDBERG und O. THEANDER[5]. Die *Hydroxylaminmethode* liefert in der ursprünglichen Form infolge Zersetzlichkeit der alkalischen Reagenslösung mangelhaft reproduzierbare Ergebnisse. Dieser Nachteil

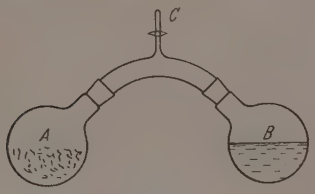


Abb. 1

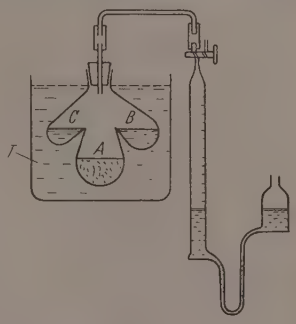


Abb. 2

Abb. 1. Anordnung zur Carbonylbestimmung in Oxycellulose mit Hydroxylamin nach STRÖLE
Abb. 2. Apparatur zur Carbonylbestimmung von Oxycellulose mit Natriumborhydrid nach STRÖLE
T Thermostat; *A* 50 ml; *B* 40 ml; *C* 20 ml

läßt sich vermeiden, wenn man mit ausgekochtem, sauerstofffreiem Wasser und im Vakuum arbeitet. Zur praktischen Durchführung dient die in Abb. 1 wiedergegebene Gefäßanordnung. In A werden bis zu 3 g Oxycellulose eingewogen. In B füllt man bis zu 50 ml einer Lösung ein, die im Liter 12,5 oder 50 g Hydroxylaminhydrochlorid und 30 bzw. 120 ml 1 n Natronlauge enthält und deren p_H-Wert 5,2 beträgt. Man evakuiert durch den Hahn C mit einer Wasserstrahlpumpe, gießt durch Kippen die Reagenslösung aus B nach A und taucht A 2 Std in 50° C warmes Wasser ein. Hierbei werden die Carbonylgruppen oximiert, und die äquivalente Menge Salzsäure neutralisiert einen Teil der Natronlauge. Nach dem Abkühlen mischt man den Inhalt der Kolben gut durch, hebt das Vakuum auf und titriert einen aliquoten Teil der Lösung mit 0,1 n Salzsäure auf p_H 3,2 (den p_H-Wert von reiner wäßriger Hydroxylaminhydrochloridlösung). Den Blindwert erhält man durch gleichartiges Behandeln einer nebenher laufenden Reagenslösung ohne Einwaage. 1 ml 0,1 n Salzsäure (Differenz) entspricht 0,1 m Mol CO-Gruppen. Das Reagens muß stets frisch bereitet werden. — Bei der *Natriumborhydridmethode* werden die Carbonylgruppen in alkalischer Lösung zu Alkoholgruppen reduziert. Durch Ansäuern macht man aus dem Reagensüberschuß Wasserstoffgas frei, dessen Volumen gemessen wird. Eine Parallelbestimmung ohne Substanz ergibt den Wirkungswert der Reagenslösung. Man arbeitet mit der in Abb. 2 dargestellten Apparatur. 0,2—1,5 g

[1] Makromolekulare Chem. **20**, 19—36 (1956). Zellstoffabrik Waldhof, Mannheim.
[2] Paper Trade J. **116**, Nr. 14, 26 (1943).
[3] Paper Trade J. **123**, Nr. 18, 35 (1946).
[4] Svensk Papperstidn. **55**, 13 (1952).
[5] Svensk Papperstidn. **57**, 83 (1954).

Substanz mit 0,2—0,4 m Mol CO werden in A eingewogen und mit 20 ml Glykokollpufferlösung (5 g/l) (p_H 11,6) übergossen. B erhält 20 ml 0.1%ige $NaBH_4$-Lösung in 0,1 n Natronlauge, C 5 ml 2 n Schwefelsäure. Nach dem Verbinden mit der Gasbürette und dem Ausgleichen der Temperatur (15 min) liest man das Nullvolumen ab, gießt durch Neigen des Kolbens die Borhydridlösung aus B nach A, läßt 2 Std unter mehrfachem Durchschütteln stehen, gibt die Säure aus C nach A und liest nach 15 min (Temperaturausgleich) das neue Volumen ab. 2 Wasserstoffatome reduzieren 1 CO-Gruppe. — Die Hydroxylamin- und die Borhydridmethode ergeben fast identische Werte, woraus zu schließen ist, daß beide Reagentien sich tatsächlich nur mit Carbonylgruppen umsetzen. F. Neumann

Zur Bestimmung von Triacetin in Nitroglycerin-Nitrocellulosepulver schlagen J. O. Watts und H. Stalcup[1] ein Verfahren vor, bei welchem das Triacetin (Glycerintriacetat) zunächst durch Chromatographie von Nitroglycerin und anderen Bestandteilen getrennt und dann in Standard-Salzsäure hydrolysiert wird. Die frei gewordene Essigsäure wird titriert. Dioctylphthalat, sowie höhere Fettsäuren stören nicht. Dinitroglycerin ist im Standard-Schießpulver in so geringer Menge vorhanden, daß es keine merklichen Analysenfehler verursacht. Bei Anwesenheit größerer Mengen müßte in dem chromatographischen Extrakt die Salpetersäuremenge bestimmt werden. 2-Nitrodiphenylamin ist vor der Bestimmung zu entfernen. — *Ausführung.* 2 g zerkleinertes Pulver (20 mesh) werden im Soxhlet-Extraktor mit etwa 50 ml Methylenchlorid 3—4 Std lang so extrahiert, daß die Flüssigkeit aus dem Extraktionsteil alle 1—2 min abgehebert wird. Man unterbricht die Extraktion, wenn etwa 30 ml Lösung im Extraktionskolben vorhanden sind. Als Adsorbent für die Chromatographie dient ein 2 : 1-Gemisch von Kieselsäure (9% Wasser) und Celite (Hyflo Super-Cel, Johns-Manville), das zunächst in einem Büchner-Trichter nacheinander mit Äthyläther, Aceton und Methanol gewaschen wird. Man trocknet an der Luft und erhitzt dann 24 Std lang auf 150—160° C. Mit dem Adsorbenten wird eine Säule 10 cm hoch gefüllt. Man saugt 60 ml Petroläther mit der Geschwindigkeit 25 ml/min durch die Säule, gibt die 30 ml Probelösung aus dem Extraktor auf und entwickelt mit 170 ml Methylenchlorid. Wenn das Methylenchlorid abgeflossen ist, eluiert man mit 150 ml wasserfreiem Äthyläther. Aus dem Eluat wird der Äther bei 40—42° C im Vakuum verdampft. Der Rückstand wird mit 25 ml 0,1 n Salzsäure und 20 Glasstückchen 75 min am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen titriert man mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indicator. Der Leerverbrauch der 25 ml 0,1 n Salzsäure wird in einem gleichzeitig angesetzten, auf die gleiche Art durchgeführten Versuch bestimmt. Aus der Differenz im Laugeverbrauch von Probe und Leerversuch wird der Triacetingehalt berechnet. 1 ml 0,1 n NaOH-Lösung entspricht 0,0073 g Triacetin.

A. Kurtenacker

Zur Magnesiumbestimmung in der Asche von rauchlosem Schießpulver empfehlen J. Vřešťál, J. Havíř und A. Jílek[2] die *komplexometrische Titration* nach Entfernung der störenden Elemente Al, Fe und Ca durch Fällung mit Ammoniak und Oxalat. — *Ausführung.* Man mineralisiert das Schießpulver auf übliche Art, glüht die Asche mäßig und wägt. Hierauf löst man die Asche in verdünnter Salzsäure, macht schwach ammoniakalisch, fällt heiß mit 1—2 ml gesättigter Ammoniumoxalatlösung und füllt nach dem Erkalten im Meßkolben mit Wasser auf 250 ml auf. Einen aliquoten Teil des Filtrates, der höchstens 40 mg Asche entspricht,

[1] Analyt. Chemistry **28**, 975—978 (1956). U. S. Naval Powder Factory, Indian Head, Md. (USA).

[2] Chem. Zvesti **10**, 188—191 (1956) [Tschechisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Techn. Militärakad. Brünn (ČSR).

verdünnt man auf 100 ml, versetzt mit 5 ml Pufferlösung (54,3 g NH_4Cl + 350 ml 25%iges Ammoniak im Liter) und titriert wie üblich mit Komplexonlösung (10 g KomplexonIII im Liter). Als Indicator wird besonders das Gemisch von *4 Vol. 0,4%iger Eriochromschwarzlösung und 1 Vol. 0,2%iger Methylrotlösung* empfohlen[1]. Es gibt einen schärferen Farbumschlag als Eriochromschwarz allein oder auch als Brenzcatechinviolett, dessen Farbumschlag durch das in der Lösung vorhandene Oxalat beeinträchtigt wird. A. KURTENACKER

Die Analyse von Gemischen aus oberflächenaktiven quaternären Ammoniumsalzen und Polyäthylenoxydverbindungen wird dadurch erschwert, daß der eine Verbindungstyp die Reaktionen des anderen stört. Mit der Beseitigung dieser Schwierigkeiten befassen sich A. BARBER, C. C. T. CHINNICK und P. A. LINCOLN[2]. Bei der Titration von quaternären Ammoniumsalzen nach der Bromphenolblaumethode von T. BARR, J. OLIVER und W. V. STUBBINGS[3] wird der Endpunkt durch die Anwesenheit von Polyäthylenoxydverbindungen verwischt und verschoben. Fügt man aber 1,25—2,5 g Natriumchlorid bei jeder Titration hinzu, so wird der Umschlag wieder besser, vor allem dann, wenn man die austitrierte Lösung einer reinen quaternären Ammoniumverbindung als Vergleichslösung benutzt. Als Maßlösung eignet sich am besten eine 0,01 n Lösung von Natriumdioctylsulfosuccinat (Manoxol OT 100%). — Nichtionische oberflächenaktive Substanzen wie Polyäthylenoxydderivate bestimmt man gewöhnlich gravimetrisch nach J. OLIVER und C. PRESTON[4] durch Fällung mit einer Heteropolysäure. Der von diesen Autoren benutzten Phosphormolybdänsäure ist aber Phosphorwolframsäure vorzuziehen, weil man dann schon nach 2—3 Std statt nach 24 Std filtrieren kann. Quaternäre Ammoniumverbindungen werden mitgefällt. Man kann sich aber dagegen helfen, indem man sie vorher an Zeokarb 225 (H), einem sulfonierten Polystyrol-Kationenaustauschharz der Permutit Co. Ltd, adsorbiert. Man versetzt hierzu beispielsweise 50 ml 0,005 n quaternäre Ammoniumsalzlösung mit 2—3 ml von der käuflichen Harzsuspension, läßt unter wiederholtem Schütteln $\frac{1}{2}$—1 Std stehen und dekantiert. F. NEUMANN

Die Verwendung ionischer Farbstoffe zur Analyse ionischer oberflächenaktiver Verbindungen wurde von P. MUKERJEE[5] näher studiert. Er beobachtete, daß gewisse ionische Farbstoffe in wäßriger Lösung mit organischen Lösungsmitteln nur in sehr geringem Ausmaße ausschüttelbar sind, daß aber bei Zugabe von ionischen oberflächenaktiven Stoffen eine Farbstoffkomponente bevorzugt in die organische Phase geht. Diese wurde als Addukt Farbstoff — oberflächenaktiver Stoff erkannt. Durch Colorimetrieren der nunmehr gefärbten organischen Schicht lassen sich noch 10^{-6} m Lösungen oberflächenaktiver Stoffe bestimmen. Bedingung ist, daß das zugesetzte Farbstoff-Ion die entgegengesetzte Ladung wie der zu bestimmende Stoff aufzuweisen hat. — *Anwendungsbeispiele.* Langkettige Alkylsulfate, höhere Fettsäuren und Sulfonate werden in wäßriger Lösung mit 6 mg Methylenblau oder Pinacyanol versetzt, auf p_H 9 gebracht, mit 10 ml Chloroform geschüttelt und colorimetriert. Bei quartären Ammoniumsalzen und langkettigen Aminen verwendet man Bromphenolblau bei p_H 2. G. KAINZ

[1] HOL, P. J., und G. H. LEFERINK: Chem. Weekbl. **49**, 733 (1953); K.-H. KIMBEL: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **293**, 273 (1953); G. BRUNISHOLZ, M. GENTON und E. PLATTNER: Helv. chim. Acta **36**, 782 (1953); vgl. diese Z. **143**, 204, 205, 209 (1954); NAVARRO, J.: Afinidad **30**, 256 (1953); vgl. Chem. Zbl. **125**, 5584 (1954).

[2] Analyst **81**, 18—25 (1956). Milton Industr. Chemicals Ltd., London W. 1.

[3] J. Soc. chem. Ind. **67**, 45 (1948).

[4] Nature (London) **164**, 242 (1949); vgl. auch diese Z. **136**, 389 (1952).

[5] Analyt. Chemistry **28**, 870—873 (1956). Univ. Los Angeles, Southern Calif

Die initiale Polymerisationsgeschwindigkeit von Vinylverbindungen läßt sich nach C. H. Bamford, A. D. Jenkins und R. Johnston[1] in einfacher Weise dadurch ermitteln, daß man die aus hinzugefügtem Eisen(III)-chlorid entstehenden Fe^{2+}-Ionen durch Titration mit Cer(IV)-sulfatlösung bestimmt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Bildungsgeschwindigkeit der Fe^{2+}-Ionen von der ursprünglichen $FeCl_3$-Konzentration weitgehend unabhängig ist und nur mit der Anfangskonzentration an Vinylmonomeren (z. B. Acrylnitril), Katalysator (z. B. Azobisisobutyronitril) und dem Lösungsmittel (z. B. Dimethylformamid) variiert. Die quantitative Beziehung kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß die vom Katalysator eingeleitete Kettenbildung durch Eisenchlorid unter Entwicklung von Fe^{2+} gestoppt wird. F. Neumann

Zur colorimetrischen Bestimmung von monomerem Vinylacetat (VAc) in Polyvinylacetat (PVAc) benutzt Y. Takayama[2] die bekannte Umsetzung von Estern einbasischer aliphatischer Carbonsäuren mit Hydroxylaminhydrochlorid zu Hydroxamsäuren und deren Reaktion mit dreiwertigem Eisen zu farbigen Komplexen, deren Absorption bei 530 mμ gemessen wird. Da PVAc in gleicher Weise reagiert wie VAc, wird dieses aus der in Toluol gelösten Substanz mit Petroläther ausgezogen. Den Extrakt erhitzt man mit alkoholischem Alkali und einer ebenfalls alkoholischen Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid, fügt eine alkoholische Fe^{3+}-Lösung hinzu und colorimetriert. Die neue Methode ergibt im Vergleich zu der üblichen Auflösung der Probe und Fällung des PVAc viel niedrigere Werte für VAc, welche aber der Verf. für richtiger hält. F. Neumann

Mono- und Poly-methylmethacrylat. *Um geringe Gehalte an Monomeren in Poly-methylmethacrylat zu ermitteln,* geht Y. Takayama[3] im Gegensatz zu bekannten, meist die Doppelbindung im Monomeren und ihre UV-Absorption benutzenden Methoden, welche bei Monomerengehalten von wenigen Prozenten abwärts versagen, davon aus, daß das Monomere als unsubstituierter aliphatischer Ester nach Umarbeiten mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung mit Fe^{3+}-Salzen eine bei 532 mμ colorimetrierbare Komplexverbindung bildet, mit deren Hilfe man in 25 min Monomerengehalte bis zu 0,05% herab bestimmen kann. Hierzu ermittelt der Verf. die näheren Bedingungen, die Wahl des geeignetsten Lösungsmittels, der Reaktionszeit und -temperatur und untersucht den Einfluß von mitanwesendem Benzoylperoxyd. F. Neumann

Polarographische Bestimmungen von monomerem Methylmethacrylat in Polymeren. R. J. Lacoste, I. Rosenthal und C. H. Schmittinger[4] haben die polarographische Reduzierbarkeit der ungesättigten α-β-Bindung von monomerem Methylmethacrylat zur Analyse von Polymeren auf den Gehalt an monomerem Methacrylat ausgenützt und geben folgende *Arbeitsvorschrift* an: 1 g des Polymeren wird in Benzol gelöst (1 Tag bis 1 Woche) und auf 100 ml aufgefüllt. Aus dieser Lösung wird eine Probelösung hergestellt, die etwa $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ m an Monomerem ist und die auf 5 Volumteile Benzol 5 Teile Äthanol und 1 Teil wäßrige Leitsalzlösung enthält, die aus Methyltri-n-butylammoniumhydroxydlösung (1,0 m) durch Zugabe von Salzsäure (konz.) bis zum p_H-Wert 8 hergestellt ist. Eine etwa vorhandene Trübung verschwindet in der Regel durch Behandeln mit Stickstoff (5 min), sie

[1] Nature (London) **177**, 992—993 (1956). Courtaulds, Ltd., Maidenhead, Berks.

[2] Jap. Analyst **4**, 299—302 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tokio (Japan).

[3] Jap. Analyst **4**, 367—372 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tokio und Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (Japan).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 983—985 (1956). Rohm u. Haas Co., Philadelphia, Pa.,

muß anderenfalls durch einen Benzolzusatz behoben werden, der bis zu 65% betragen darf. An der Tropfelektrode wird dann in üblicher Weise polarographiert gegen eine Kalomelelektrode, in der die Kaliumchloridlösung durch 0,1 n Tetrabutylammoniumchloridlösung ersetzt ist. Es wird zweckmäßig gegen eine Blindprobe verglichen. Das Polarogramm ($E_{1/2} = -2{,}08$ V) spricht sehr empfindlich auf die Tropfzeit an, so daß zweckmäßig mit der Beziehung $(i_d/C)_1/(i_d/C)_2 = (t_1)^{1/6}/(t_2)^{1/6}$ korrigiert wird, vor allem, da die Tropfzeit leicht durch an der Capillare abgesetztes Polymerprodukt verändert wird. Die Capillare wird daher am besten stets in Benzol gehalten. Monomergehalte von 0,1% werden auf $\pm$ 3% genau erhalten. Styrol kann neben Monomerem an einer zweiten Stufe ($E_{1/2} = -2{,}4$ V) analysiert werden.

K. Cruse

Geringe Mengen Benzoylperoxyd bis herab zu 0,001% *in Monomethylmethacrylat* (MMA) *und seinen Polymerisationsprodukten* (PMMA) kann man nach Y. Takayama und K. Doi[1] durch Umsetzung des Peroxyds mit Kaliumjodid (1%ig in Methanol) und Messung der Absorption des freigesetzten Jods bei 358—372 mμ bestimmen. Da bei Zimmertemperatur (18° C) die Jodausscheidung mindestens 3 Std benötigt, wird die Reaktionstemperatur auf 45° C erhöht, wobei man schon nach 40 min konstante Meßwerte erhält. Während Benzoylperoxyd und MMA in Methanol löslich sind, muß man das PMMA in Chloroform auflösen. Bei der Absorptionsmessung beträgt das Mischungsverhältnis von Chloroform zu Methanol am besten 7:3. Die Anwesenheit von MMA und PMMA stört die Messung nicht.

F. Neumann

Zur Erkennung der Säurekomponenten von Weichmachern und Lackrohstoffen übertragen K. Thinius und E. Schröder[2] ihr früher an Vorlauffettsäuren (C_4—C_9)[3] erprobtes Verfahren der Aminolyse auf weitere einbasische Fettsäuren (C_4—C_{16}), natürliche Öle (Holz-, Soja-, Rüb-, Sperm- und Kokosöl, Tierkörperfettsäure), aliphatische Polycarbonsäuren (Adipin-, Glutar- und Pimelinsäure, Fumar- und Maleinsäure, Citronensäure) und auf Phosphorsäureester (Triisobutyl-, Triäthylhexyl-, Triphenyl- und Trikresylphosphat). Der *Arbeitsgang* besteht grundsätzlich darin, daß 1 Teil des zu untersuchenden Materials mit 3 Teilen Äthanolamin $^1/_2$—1 Std am Rückflußkühler gekocht, der Reagensüberschuß abdestilliert und der Rückstand aus Methanol oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel bis zur Schmelzpunktskonstanz des jeweils entstandenen Oxyäthylamids umkristallisiert wird. Zur weiteren Kennzeichnung der Reaktionsprodukte dienen der nach Kjeldahl bestimmte Stickstoffgehalt, die Löslichkeit in verschiedenen, meist organischen Flüssigkeiten und die Mischschmelzpunkte und Eutektica mit Oxyäthylamiden von bekannten anderen Angehörigen derselben Körperklasse. Die Ergebnisse der zahlreichen Versuche und Bestimmungen sind im Original zum Teil tabellarisch und graphisch dargestellt.

F. Neumann

Zur Erkennung der Natur von Weichmachern reichen die gebräuchlichen Daten, wie Farbzahl, Dichte, Viscosität, Brechungsindex, Säure- und Verseifungszahl, Flammpunkt und Stockpunkt, oft nicht aus. K. Thinius und E. Möbius[4] ziehen daher zur weiteren Charakterisierung noch die Bestimmung des Molekulargewichtes M (aus der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol) und der Oberflächenspannung γ (durch Messung des Drucks kleiner Luftbläschen; Vorschrift zur Durchführung der Messung und Abbildung der Apparatur im Original) heran und be-

[1] Jap. Analyst 4, 349—353 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tokio und Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (Japan).

[2] Chem. Techn. 8, 323—330 (1956). Inst. Chem. u. Techn. d. Plaste, Leipzig.

[3] Chem. Techn. 5, 611 (1953).

[4] Chem. Techn. 7, 392—397 (1955). Leipzig und Eilenburg.

rechnen mit ihnen und der Dichte d den Parachor $P = (M/d) \cdot \gamma^{1/4}$ und mittels der Viscosität η nach FRIEND[1] den Rheochor $R = (M/d) \cdot \eta^{1/3}$. Der Quotient $P/R = \gamma^{1/4}/\eta^{1/3}$ ändert sich nur wenig, selbst wenn Substanzen ganz verschiedener Konstitution untersucht werden. Immerhin sind z. B. bei den Phosphorsäureestern die aliphatischen ($P/R = 1{,}8$) von den aromatischen ($P/R = 1{,}4$) deutlich zu unterscheiden. Weichmacher, bei denen lineare Polykondensate oder Molekülvernetzung auftreten, besitzen P/R-Werte von 0,8—0,9. F. NEUMANN

Für die Bestimmung von 2,2-bis-p-Hydroxyphenylpropan (Dian), die zur Verfolgung der Kondensationsreaktion mit Epichlorhydrin bei der Herstellung von Epoxyharzen von Bedeutung ist, gibt V. ULBRICH[2] ein amperometrisches Titrationsverfahren mit Bromatlösung an. Epichlorhydrin und das Harz UPON 1,7 stören nicht. 1 Mol Dian verbraucht 4 Mole Br_2. — *Ausführung.* Man löst eine passende Menge Dian in 25 ml Dimethylformamid, 15 ml Methanol und 10 ml Wasser, säuert mit 5 ml Salzsäure (1:1) an und titriert an der rotierenden Platindrahtelektrode (Kalomelbezugselektrode) zunächst mit 0,1 n, gegen Ende mit 0,01 n Kaliumbromatlösung. Die Zusätze sollen in Abständen von genau 1 min erfolgen. Nach jedem Zusatz der Maßflüssigkeit wird am Mikroamperemeter der Diffusionsstrom abgelesen. A. KURTENACKER

Epoxyharze vom Bisphenoltyp entwickeln nach M. H. SWANN und G. G. ESPOSITO[3] mit Formaldehyd in schwefelsaurer Lösung eine blaue Farbe, welche sich zur *quantitativen Bestimmung* eignet. Da das Reagens an der verätherten Phenolgruppierung und nicht an den Epoxygruppen angreift, ist es gleichgültig, ob die Epoxygruppen noch als solche vorhanden oder durch den Härtungsprozeß oder durch Veresterung umgesetzt sind. — *Ausführung.* Das Reagens bereitet man, um gut reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, statt mit 40%iger Formalinlösung besser mit Paraformaldehyd. Hierzu löst man täglich frisch 0,15 g Paraformaldehyd in 10 ml mäßig verdünnter Schwefelsäure, die man durch Vermischen von 10 ml Wasser mit 95—96%iger Schwefelsäure bis zum Gesamtvolumen von 100 ml hergestellt hat. Zur Analyse löst man das Untersuchungsmaterial in Methyläthylketon oder, falls es darin nicht klar löslich ist, in Dioxan und läßt von der Lösung ein genau 15 mg feste Substanz enthaltendes Volumen (höchstens 3 ml) in einem Erlenmeyer-Kolben bei 105—110° C eintrocknen. Den Rückstand löst man unter Ausschaltung der Luftfeuchtigkeit in 3 ml konz. Schwefelsäure, wobei man unter wiederholtem Umschwenken 30 min in ein 40° C warmes Wasserbad stellt. Nachdem man 2 ml Paraformaldehydreagens hinzugefügt hat, läßt man nochmals 30 min bei 40° C stehen, gießt in Wasser, verdünnt damit weiter auf 200 ml, läßt 2 Std zur Entwicklung der höchsten Farbstärke stehen und colorimetriert bei 650 mμ. Zeigt der Vergleich mit einer Eichkurve weniger als 5 mg Epoxyharz an, so wiederholt man den Arbeitsgang mit nur 10 mg Trockensubstanz unter Hinzufügen von 5 mg reinem Epoxyharz. F. NEUMANN

Zur raschen Bestimmung von Formaldehyd bei der Untersuchung des Kondensationsmechanismus von Phenol-Formaldehydharzen verwenden GY. ALMÁSSY und E. ZICHY[4] die colorimetrische Methode von R. J. COLLINS und P. J. HANZLIK[5],

[1] Nature (London) **150**, 432 (1942).

[2] Chem. Listy **50**, 743—747 (1956) [Tschechisch]. Forsch.- Inst. f. synth. Harze, Pardubice (ČSR).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1006—1007 (1956). Paint and Chemical Lab., Aberdeen Proving Ground, Md. (USA).

[4] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 106—109 (1956) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Medizin Univ., Debrecen (Ungarn).

[5] J. biol. Chemistry **25**, 231; vgl. diese Z. **58**, 36 (1919).

die darauf beruht, daß Formaldehyd in natronalkalischer Lösung mit Phloroglucin eine rote Farbe bildet, deren Stärke rasch zunimmt und nach Erreichen eines Maximums allmählich wieder abflaut. In stark alkalischer Lösung ist dieser Verlauf sehr rasch. Werden bis 4 mg Formaldehyd enthaltende Lösungen im 50 ml-Meßkolben mit 3 ml 1%iger Phloroglucinlösung und 2 ml 10%iger Natronlauge versetzt und aufgefüllt, so erreicht die Farbtiefe in etwa 1 min den Höchstwert. Die Extinktion wird im Pulfrich-Photometer mit dem Filter S 47 bis zum Höchstwert verfolgt. Das Maximum ist von der Temperatur unabhängig und der Formaldehydkonzentration direkt proportional. Von den Verunreinigungen des technischen Formaldehyds stört nur Ameisensäure, weil diese Lauge verbraucht. Das Verfahren ist auf $\pm$ 5% genau. J. Plank

Hexamethylentetramin als Katalysator bei der Herstellung von *Harnstoffharzen* kann man nach S. Tanaka, Y. Miyamoto und N. Yoshimi[1] aus den ersten Reaktionsprodukten noch quantitativ mit Chloroform extrahieren und mittels seines UR-Spektrums auf 2% genau bestimmen. F. Neumann

Zur Bestimmung des Tetramethylthiuramdisulfids (Thiuram) löst man nach A. V. Kalačeva[2] 0,025 g der feinzerkleinerten Paste unter schwachem Erwärmen in Dichloräthan, kühlt und füllt zur Marke (25 ml) auf. Davon werden 5 ml mit einer Natriumacetatlösung (60 ml 0,5 m wäßriger Lösung, aufgefüllt zum Liter mit rektifiziertem Äthylalkohol) bis zur (neuen) Marke 50 ml aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden nach 15—20 min Durchleiten von Wasserstoff polarographiert. Das Halbwellenpotential des reinen Thiurams beträgt in diesem Falle — 0,6 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode. Es entsteht unter diesen Bedingungen nur eine Welle (bei Abweichungen entstehen 2 Wellen), deren Höhe dem Gehalt an Thiuram proportional ist. Beleganalysen (etwa 25—57% Thiuram) weisen die Brauchbarkeit des Verfahrens nach. A. v. Wilpert

Mit der elektronenmikroskopischen Prüfung von Öllackfilmen befassen sich H. P. Kaufmann und E. Gulinsky[3]. Die Filme stellt man durch Auftrocknung von Heptanlösungen (0,5—1%) der Anstrichmittel auf Glasplatten her, zerschneidet sie mit einer Nadel in kleine Vierecke und löst sie in Wasser mit Zusatz von 1—2 Tr. Flußsäure ab. Die im Original wiedergegebenen elektronenmikroskopischen Aufnahmen der getrockneten Filme lassen feine Runzeln, Poren, kolloidale Ölpartikel, kolloidal oder kristallin fixierte Siccative und Wachse erkennen. Durch Bedampfung mit Platin kann man auch einzelne Filmunebenheiten nachweisen. F. Neumann

Die quantitative Bestimmung des Harzgehaltes von knitterfest ausgerüsteten Geweben wird von G. Monte[4] gewichtsanalytisch durchgeführt. Zwei entscheidende Faktoren der Kunstharzausrüstung sind wichtig. Der erste befaßt sich mit der nach der ersten Wäsche verloren gegangenen Kunstharzmenge, der zweite erfaßt die gesamte im Gewebe befindliche Kunstharzmenge. Der Waschverlust entscheidet, ob ein Gewebe als permanent knitterecht bzw. permanent knitterarm bezeichnet werden kann. Drei Verfahren werden beschrieben. Um jedoch eine exakte Bestimmung des Waschverlustes nach der ersten Wäsche durchzuführen, wird ein

[1] Jap. Analyst **5**, 87—90 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tokio und Fudo Chemic. Inds. Co., Ltd. (Japan).

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **22**, 420—422 (1956) [Russisch]. Reifen-Inst. Moskau.

[3] Fette u. Seifen **57**, 1007—1010 (1955). Inst. Fettforsch., Münster/Westfalen.

[4] Melliand Textilber. **37**, 586—588 (1956).

kombiniertes Verfahren als Standardbestimmung empfohlen. — *Arbeitsweise.* Die Prüfung wird mittels zweier Arbeitsmuster durchgeführt. Das erste Probemuster wird ohne Wägung gewaschen und dann im Trockenschrank bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend wird das restliche Harz mit einer Säurebehandlung abgezogen und der dadurch entstandene Gewichtsverlust bestimmt. Er gibt den restlichen bzw. partiellen Harzgehalt der Probe an (ohne Vortrocknung). Ein zweites Muster wird bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, anschließend einer Waschbehandlung unterworfen und nach dem Trocknen erneut gewogen. Man erhält das absolute Trockengewicht (Gewicht mit Kunstharz) und das Trockengewicht nach der Waschbehandlung. Jetzt wird die Säurebehandlung durchgeführt und der dadurch aufgetretene Gewichtsverlust bestimmt. Man erhält das Trockengewicht der Probe ohne Kunstharz. Durch entsprechende Auswertung lassen sich die prozentualen Harzgehalte errechnen, die durch Waschbehandlung, Säurebehandlung bzw. Wasch- und Säurebehandlung entfernt wurden (mit Vortrocknung). Aus der Differenz Gesamtharz (2. Probe) und partiell verbleibendes Harz (1. Probe) ergibt sich der Betrag des abgewaschenen Harzes. Dieser Betrag wird noch auf den Gesamtharzbetrag bezogen. — Die Waschbehandlung wird bei 75° C mit 5 g/l Marseillerseife und 2 g/l Na_2CO_3 während 10 min unter dauerndem Rühren durchgeführt (Flotte 1: 50). Die Säurebehandlung wird mit 10 ml/l konz. Salzsäure jeweils 30 min bei 70° C durchgeführt. Dabei wird die Flotte (1: 100) dauernd in Bewegung gehalten. Nach der Wasch- und Säurebehandlung wird mit destilliertem Wasser zweimal bei 50° C und zweimal bei 20° C gespült. — Das beschriebene Verfahren bietet den Vorteil, daß eine Nachkondensation des nicht waschecht fixierten Kunstharzes im Trockenschrank vermieden wird, weil die Behandlung der einen Probe vor der Trocknung vorgenommen wird. Ein zu hoher Waschverlust läßt unter gegebenen Umständen auf ungenügende Kondensation schließen. K. Machner

Zur Wasserbestimmung im Fleisch von Baumwollsamen (Cooked Cottonseed meats) verwenden C. K. Hancock und R. L. Burdick[1] ihr früher[2] beschriebenes Leitfähigkeitsverfahren. Dazu werden 10 g Probe unter Zusatz von 50 g Kochsalz mit 100 ml eines Äthanol-Acetongemisches (70: 30) 5 min in einem wirksamen Mischer (Model 10 Oster Mixer, John Oster Manuf. Comp., Racine, Wis.) durchgerührt. Nach dem Abkühlen wird die Leitfähigkeit der überstehenden Lösung gemessen, die dem Wassergehalt proportional ist. Das Verfahren ergibt bei Gehalten von 2—14% H_2O zufriedenstellende Werte (Standardabweichung 0,07—0,08% H_2O bei Gehalten von 2,7 bzw. 7,7% H_2O). H. Meyer

In einem Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung von Zigaretten erörtern J. Kirschner und E. Coduro[3] die rechtlichen Grundlagen für nicotingeminderte Zigaretten, insbesondere Filterzigaretten. Zur Überwachung dieser Erzeugnisse wird die Abrauchapparatur von R. Wahl und O. Heil[4] empfohlen, in der Filterzigaretten nach der „Abschneidemethode[5]" abgeraucht werden. K. Wagner

---

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **33**, 175—177 (1955). Engineer. Exper. Stat., College Station, Tex. (USA).

[2] Hancock, C. K., und Ch. M. Hudgins, jr.: Analyt. Chemistry **26**, 1738 (1954); vgl. diese Z. **148**, 191 (1955/56).

[3] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **52**, 111—114 (1956). Staatl. Chem. Unters.-Anst. München.

[4] Sonderheft Tabak-Forsch., Bds.-Anst. Tabakforschg., Forchheim **1953**, 16.

[5] Wieske, R.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **102**, 123 (1955).